

ISSN 0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV
ВЫП. 4(88)
Декабрь 1987

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV

ВЫП. 4(88)

Декабрь 1987

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

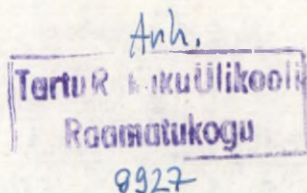
В.А. Палы (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Коппель

И.М. Карельсон



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника, а название статьи следует писать, отступив 6 см сверху от начала листа.
3. Математические символы, напр. \log , \max , а также химические элементы в латинские названия журналов, книг и т.д. выписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прилагать четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (напри-

мер, 10.5 вместо 10,5);

б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;

в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 г., название сборника следует писать в виде "Reacts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. — "Organic Reactivity".

10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 541.127/.128.1/123.2

ОСНОВНОСТЬ 1,8-БИС(ДИМЕТИЛАМИНО) НАФТАЛИНА, КРИПТО-
ФИКСА /2.2.2/ И ОКСИИ ТРИМЕТИЛАМИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

И.А. Коппель, Ю.Б. Коппель, В.О. Пякл
Лаборатория химической кинетики и катализа Тартуского
государственного университета, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 31 декабря 1987 г.

В среде ацетонитрила методом потенциометрического титрования определены величины pK_{BH^+} основности 1,8-бис(диметиламино) нафталина, криптофiksa /2.2.2/ и окиси триметиламина. Соответствующие значения pK_{BH^+} для указанных соединений равны: 18.7 ± 0.10 , 18.6 ± 0.05 и 16.6 ± 0.2 .

Согласно результатам газофазных измерений П. Кебарле с сотр.¹ (методом масс-спектропии высокого давления), 1,8-бис(диметиламино) нафталин (т.н. "губка протона") является к настоящему моменту чуть ли не самым основным органическим основанием^{2, 3}. По своему сродству к протону (РА) он на 39 ккал/моль основнее аммиака (РА, соответственно, 246 и 207 ккал/моль), уступая в этом отношении лишь анионным основаниям, некоторым неорганическим окисям (Ca_2O , K_2O , SrO , CaO и др.) и гидроокисям ($CaOH$, KOH , $NaOH$ и др.), а, возможно, также и некоторым производным гуанидина и алифатических диаминов^{2, 3}.

Указанное соединение отличается весьма высокой основностью $pK = 12.1^4$) также в водной среде, где оно на 2,3 еди-

ницы pK основнее⁵ Me_3N .^{*} Причиной аномально высокой для ароматических аминов основности 1,8-бис(диметиламино) нафталина считают либо существенную стерическую дестабилизацию отталкиванием двух близкорасположенных диметиламино групп в непротонированном состоянии амина¹, либо внутримолекулярную стабилизацию протонированного состояния путем водородной связи в протонированной форме основания, либо то и другое вместе взятые⁴. К сожалению, пока отсутствуют данные по основности этого супероснования в среде диполярных апротонных растворителей, ДМСО или ацетонитрила.

Крайне низкой основностью в водной среде отличаются алифатические моноэфиры. Так, для Et_2O в H_2O $pK_{BH^+} \geq -5.1$ ⁵, что более, чем на 15 порядков величины уступает основности соответствующего изоэлектронного алифатического амина Et_2NH ($pK_{BH^+} = 11.1$ ⁵). Можно заметить, что в среде ацетонитрила разница между pK_{BH^+} Et_2O ($pK_{BH^+} \geq 0$ ⁵) и Et_2NH ($pK_{BH^+} = 18.8$ ⁵) еще больше, чем соответствующая величина для водного раствора, будучи, однако, существенно меньше разницы величин PA этих же соединений в газовой фазе ($\Delta PA = 33,7$ ккал/моль, т.е. $\Delta pK_{BH^+} \approx 25$)^{2, 3}.

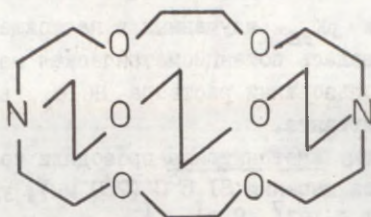
Благодаря внутримолекулярной стабилизации их протонированных форм, в ацетонитриле основность некоторых краун-эфиров от 2 до 8 единиц pK_{BH^+} выше основности Et_2O (в зависимости от строения краун-эфира, $2.2 \leq pK_{BH^+} \leq 8.2$, см.⁶), что, однако, еще существенно уступает, например, основности аммиака ($pK_{BH^+} = 16.46$ ⁵) в этой же среде.

Необходимо отметить, что в газовой фазе уже такие макроциклические полиэфиры как 18 краун-6 и 12-краун-4 являются существенно более сильными (≈ 10 единиц pK_{BH^+} основаниями)^{2, 3} ($PA = 224$ ккал/моль), чем аммиак⁷ и приближаются по своей основности к триметиламину ($PA = 228$ ккал/моль).

В литературе пока отсутствуют данные по основности макроциклических соединений, содержащих в молекуле как атомы кислорода, так и азота (например, криптофикс [2.2.2], см. схему (I)) как в воде и диполярных апротонных растворителях,

* Напомним, что в газовой фазе "губка протона" на 18 ккал/моль основнее триметиламина.

так и в газовой фазе.



(1)

Тем не менее, судя уже по тенденциям увеличения основности простых макроциклических полиэфиров, сопровождающих переход этих оснований из ацетонитрила⁶ в газовую фазу², следует ожидать, что указанный криптанд отличается весьма высокой основностью. В настоящей работе определена основность этого основания в среде ацетонитрила.

В среде ацетонитрила для анионных или анионоподобных кислородсодержащих оснований известны величины pK_a лишь для ограниченного количества замещенных бензоат-ионов, фенолят-ионов и ацетат-ионов^{7, 8}.

Протонированные формы оксидов аминов могут быть формально рассмотрены как спирты XOH , содержащие заряженные заместители ($X=R_1R_2R_3N^+$), а их депротонированные формы (т.е. сами оксиды) характеризуются в водной среде⁵ примерно на 4—5 порядков величины меньшей по сравнению с соответствующими аминами основностью. Так, соответствующие величины pK_{BH^+} для Me_3NO и Me_3N равны 4.6 и 9.8, для C_5H_5NO и C_5H_5N 0.7 и 5.2, для оксиды хинолина и хинолина 0.7 и 5.7 и т.д.

В ДМСО, однако, оксид триметиламина уже на ≈ 2 единицы pK_{BH^+} более сильное ($pK = 10.6^9$) основание, чем Me_3N ($pK_{BH^+} = 8.7$). Такая же тенденция для этой пары соединений, видимо, продолжается и в газовой фазе, где Me_3NO примерно на 10 ккал/моль более сильное основание^{2, 3}, чем Me_3N (соответственно, 238 и 228 ккал/моль). С другой стороны^{2, 3}, пиридин и его оксид в газовой фазе основания примерно равной силы, а хинолин и особенно азабицикло[2.2.2]октан сильнее соответствующих их оксидов на 2.5 и 9 ккал/моль.

В настоящей работе исследовалась основность оксиды триметиламина в среде ацетонитрила.

Экспериментальная часть

Для определения pK_{BH^+} изученных в настоящей работе соединений использовалась потенциометрическая методика¹⁰, базирующаяся на использовании раствора $HCIO_4$ в среде CH_3CN в качестве титранта.

Реагенты: Очистку ацетонитрила проводили согласно методике¹⁰, температура кипения $81.5^\circ C$ (760 мм), удельная электропроводность $1.7 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$.

1,8-бис(диметиламино)нафталин перекристаллизован из метанола, т. плавл. $27.5^\circ C$.

Криптофикс /2.2.2/ (Fluka) использовали без дальнейшей очистки.

Оксид trimетиламина была получена медленным нагреванием в вакууме (~ 10 мм) соответствующего дигидрата⁹ (темп. пл. $96.5^\circ C$) сперва до 120° , а затем до $150^\circ C$. Полученную безводную окись trimетиламина сушили и хранили над P_2O_5 .

Потенциометрическая методика

Использовалась методика потенциометрического титрования, описанная нами ранее¹⁰. Калибровку стеклянного электрода проводили, используя в качестве опорных точек pK_{BH^+} для пиридина (12.33) и триэтиламина (18.46).

В условиях, где процессы образования гомокомплексов типа $BH^+ \cdots BH^+$ сведены до минимума наклон калибровочной прямой в координатах уравнения Нернста ($E(\text{мВ})$ от p_aH) неотличим от теоретического.

Использовались разбавленные растворы ($\approx 10^{-4}$ моль/л) оснований, концентрация титранта колебалась в интервале 10^{-3} – 10^{-2} моль/л, для создания постоянной ионной силы использовали $(C_2H_5)_4NCIO_4$ (около 5×10^{-3} моль/л). Электродом сравнения служил $Ag(0.01 \text{ N } AgNO_3 \text{ в } CH_3CN)$ электрод, присоединенный к исследуемому раствору через U-образную трубку, наполненную 0.1 N раствором $(C_2H_5)_4NCIO_4$.

На основе кривых титрования и результатов калибровки электрода вычислялись величины pK_{BH^+} исследуемых соединений:

$$pK_{BH^+} = p_aH - \log \frac{[B]}{[BH^+]} - \log f_{BH^+} \quad (2)$$

где $[B]$ и $[BH^+]$ концентрации нейтральной и протонированной форм основания; $\log f_{BH^+} = 1.5$ I; (f — коэффициент активности, I — ионная сила раствора).

Для каждого основания титрование проводилось 3–5 раз. Из средних величин pK_{BH^+} индивидуальных измерений вычислялись средние арифметические значения \bar{pK}_{BH^+} , которые приведены в табл. I. Даже в случае криптофис /2.2.2/ и I,8-бис-(диметиламино)нафталина на кривых потенциометрического титрования наблюдался лишь один S-образный скачок (изгиб), соответствующий переносу лишь одного протона на центры основности этих соединений, что, видимо, свидетельствует о том, что значения вторых pK_{BH^+} этих оснований не превышает 4–6 (см. ниже).

Таблица I

\bar{pK}_{BH^+} криптофис /2.2.2/, I,8-бис(диметиламино)нафталина и окиси триметиламина в ацетонитриле

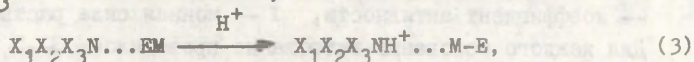
Основание	\bar{pK}_{BH^+}
1. I,8-бис(диметиламино)нафталин	18.70 \pm 0.10
2. криптофис /2.2.2./	18.6 \pm 0.05
3. Me_3NO	16.6 \pm 0.2

Попытка определить pK_{BH^+} бетаина ($Me_3NCH_2COO^-$) в среде ацетонитрила не увенчалась успехом из-за недостаточной растворимости указанного основания в CH_3CN . Судя по данным pK_{BH^+} в воде (1,8)⁷ и в ДМСО (6,2)¹² бетаин является более слабым основанием, чем окись триметиламина. Близкая к нашей величина (16.9) приведена в работе II. См. работы^{8, II} для более подробного исследования поведения Me_3NO и некоторых других соединений в зависимости от соотношения компонентов и pH раствора в среде ацетонитрила.

Обсуждение результатов

В случае протонирования нейтральных оснований^{9,10,12,13}, как правило, нуклеофильная специфическая сольватация прото-

нированной формы, по-видимому, доминирует над электрофильной сольватацией исходного состояния, поскольку кислотность $X_1X_2X_3NH^+$ чаще всего выше, чем кислотность EM :



где M и M — соответственно, электрофильный и нуклеофильный (основный) сольватационные центры молекул растворителя $E-M$.

Следовательно, общий брутто эффект специфической сольватации среды возникает из-за доминирования именно специфической нуклеофильной сольватации протонированного состояния амина.

Относительная стабилизация исходного состояния высокополярного, цвиттерионного бетаина молекулами электрофила, видимо, сильнее, чем в случае аминов, в то время как стабилизация его протонированной формы играет менее важную роль, и специфический брутто-эффект среды обязан доминированию специфической электрофильной сольватации исходного состояния. Переход из водного раствора в ацетонитрил¹⁰ (нуклеофильности H_2O и $MeCN$ практически равны, в то время как электрофильная сольватирующая способность воды намного превышает это свойство ацетонитрила) должен оставлять практически неизменным вклад в специфическую сольватацию протонированной формы и результативаться в существенной дестабилизации нейтральной формы основания. Это должно привести к увеличению абсолютной основности основания. Из-за большего относительного веса вклада специфической электрофильной сольватации в случае Me_3NO , и тем более в случае анионных оснований ($ArCOO^-$, ArO^- , $XCoo^-$), переход из H_2O в $MeCN$ должен привести в данном случае к особенно заметному увеличению величин pK_{BH^+} . С другой стороны, надо учесть, что переход из воды в $MeCN$ сопровождается примерно двухкратным уменьшением диэлектрической проницаемости среды и дестабилизацией как протонированной, так и непротонированной форм основания, в то время как вкладом от изменения поляризуемости среды можно пренебречь ($n_D(H_2O) = 1.33$, $n_D(MeCN) = 1.33$).

В табл. 2 приведены для сравнения экспериментально на-

Таблица 2

Сопоставление основности некоторых нейтральных и анионных оснований в ацетонитриле и воде^a

№ пп	Основание	Среда, pK_{BH^+} или pK_a		
		ацетонитрил	вода	$\Delta = pK_{MeCN} - pK_{H_2O}$
1	2	3	4	5
1.	NH_3	16.46	9.25	7.21
2.	$MeNH_2$	18.37	10.64	7.6
3.	H_2NNH_2	16.6	8.2	8.4
4.	$H_2NNH_3^+$	2.8	-0.67	3.5
5.	Me_3N	17.61	9.8	7.8
6.	Et_3N	18.46	10.65	7.81
7.	$CNNH_2$	4.0	-1.1	5.1
8.	пиперидин	18.9	11.1	7.8
9.	морфолин	-	8.6	-
10.	Et_2NH	18.75	11.1	7.6
11.	C_5H_5N	12.3	5.2	7.1
12.	$C_6H_5NH_2$	10.56	5.1	5.5
13.	$2-NO_2C_6H_4NH_2$	4.9	0	4.9
14.	$MeONH_2$	10.97	4.8	6.2
15.	$CF_3-CH_2NH_2$	11.8	5.7	6.1
16.	$MeONHMe$	11.6	4.8	6.8
17.	1,8-бис (Me_2N) -наф- талин	18.6 ^B	12.1	6.5
18.	криптофикс /2.2.2./	18.6 ^B	-	-
19.	Me_3NO	16.6 ^B	4.6	12.0
20.	C_5H_5NO	8.26	0.7	7.6
21.	Et_2O		-3.54	-7
22.	диоксан		-3	
23.	$MeO(CH_2)_2OMe$		-3.3	
24.	18-краун-6	6.5		
25.	12-краун-4	2.2		
26.	$MeCOO^-$	22.3	4.75	17.5
27.	$NCCH_2COO^-$	14.5	1.1	13.4

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
28.	$(\text{COO}^-)_2$	27.7	4.2	23.5
29.	$\text{NCCH}_2\text{COO}^-$	18.0	3.5	15.5
30.	CF_3COO^- , ArCOO^-	13.0	1.0	12.0
31.	H	20.7	4.2	16.5
32.	2- NO_2	18.3	2.2	16.1
33.	3- NO_2	19.3	3.5	15.8
34.	4- NO_2	18.7	3.4	15.3
35.	3,5-(NO_2) ₂	16.9	2.7	14.2
36.	2,4-(NO_2) ₂	16.2	1.4	14.8
37.	3,5- Cl_2 ArO^-	18.8	3.6	15.2
38.	H	26.9±0.3	10.0	16.5
39.	4- NO_2	23.8	7.4	16.4
40.	2- NO_2	22.0	7.1	14.9
41.	2,4-(NO_2) ₂	15.3	3.1	-12.0
42.	2,4,6(NO_2) ₃	7.8-11.0	0.2	9.2
43.	Cl_5	16.5	4.7	11.8

а -- Величины pK_{BH^+} как для водных растворов, так и для ацетонитрила в основном заимствованы из источников^{5-II}

б -- эта работа, см. также⁸

в -- эта работа

блюдаемые брутто-эффекты среды, сопровождающие переход реакции протонирования некоторых нейтральных и анионных оснований из воды в ацетонитрил (данные заимствованы из источников^{5-II}).

Видно, в случае алифатических и ароматических аминов увеличение величин pK_{BH^+} составляет, как правило, 6--7 единиц pK_{BH^+} ; несколько меньше ($\Delta = 3.5$) эта величина для вторичного протонирования гидразина, в то время как величи-

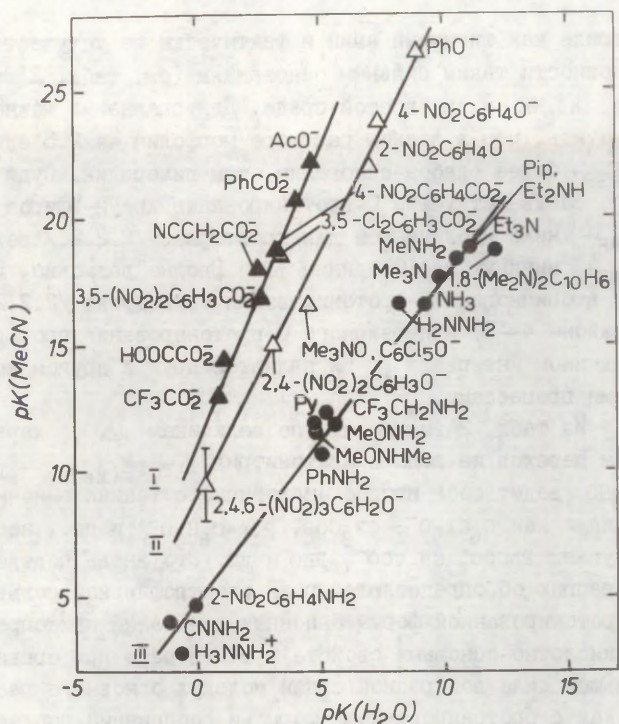


Рис. I. Сопоставление характеристик основности анионных (прямые I и II) и нейтральных (прямая III) оснований в ацетонитриле и водном растворе.

на $\Delta = 8.4$ для переноса первого протона на это же основание несколько больше среднего значения.

Что касается 1,8-бис(диметиламино)нафталина, то он ведет себя как типичный амин (величина $\Delta = 6.5$), будучи примерно одинаковой силы с Et_3N и Et_2NH , которые в водной среде уступают ему на 1 ± 1.5 единицы pK_{BH^+} . По аналогии с поведением гидразина¹⁰ (см. также табл. 2, № 3 и 4), можно предположить, что вторичное протонирование "глубки протона" характеризуется величиной pK_{BH^+} порядка 4.

Криптофикс /2.2.2/ также, очевидно, ведет себя в ацето-

нитриле как типичный амин и фактически не уступает по своей основности таким сильным основаниям (см. табл. 2) как пиридин, Et_2NH и др. в этой среде. Для сравнения можно также отметить, что в водном растворе морфолин на 2.5 единицы

pK_{BH^+} более слабое основание, чем пиперидин. Судя по работе⁶, соответствующие 0-протонированию краун-эфиров величины pK_{BH^+} ниже наблюдаемой для криптофикс /2.2.2./ величины pK_{BH^+} минимум на 10 единиц pK . Вполне возможно, что реакции вторичного N-протонирования криптофикс /2.2.2./ (pK_{BH^+} в районе 4--5) и первичного 0-протонирования проходят в сравнимом интервале pH и являются друг с другом конкурирующими процессами.

Из табл. 2 видно, что по величинам Δ , характеризующим переход из воды в ацетонитрил $\Delta = \text{pK}_{(\text{MeCN})} - \text{pK}_{(\text{H}_2\text{O})}$, Me_3NO ведет себя вполне аналогично с такими анионными основаниями как $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$, CF_3COO^- , $2,4\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}^-$ и др., несколько уступая PhCOO^- , CH_3COO^- , PhO^- и др. Это вновь подтверждает концепцию об определяющей роли электрофильной сольватации непротонированной формы анионных оснований при определении их кислотно-основных свойств в растворах: при сравнимой или меньшей силе водородной связи молекул основного растворителя как с протонированными формами соединений последней группы, так и с аммониевыми ионами доминирующую роль играют существенные различия в интенсивности электрофильной сольватации анионных или анионоподобных оснований, с одной стороны, и аминов, с другой, молекулами электрофильного растворителя.

Сказанное наглядно иллюстрируется рис. I, где отражено влияние замены воды на ацетонитрил в качестве растворителя на эффекты строения, определяющие основность замещенных аминов, фенолят-ионов и карбоновых кислот. Видно, что в среднем первая реакционная серия на 2--2,5 раза менее чувствительна к эффектам строения, чем указанные анионные кислородсодержащие основания. Что касается Me_3NO , то видно (рис. I), что его поведение ближе всего напоминает поведение замещенных фенолят-ионов (прямая II).

Литература

1. Y.K. Lau, P.P.S. Saluja, P. Kebarle, R.W. Alder, J. Am.

- Chem. Soc., 100, 7328 (1978).
2. S. Lias, J. Liebman, R. Levin, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 695 (1984).
 3. И.А. Коппель, У.Х. Мёльдер, Р.Й. Пиквер. Глава 5 в книге О.С. Чижов (ред.), Ионно-молекулярные реакции органических соединений в газовой фазе. Уфа, Наука, 1987.
 4. F. Hibbert, J. Chem. Soc. Perkin II, 1974, 1862.
 5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. В.А. Пальм (ред.), Т. 2(I), Москва, ВИНТИ, 1976, доп. том I, вып. 3--5, Тарту, ТГУ, 1985.
 6. I.M. Kolthoff, W.-J. Wang, M.K. Chantooni, Jr., Anal. Chem., 55, 1202 (1983).
 7. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, В.А. Пальм (ред.), Т. I(I), Москва, ВИНТИ, 1975, доп. том I, вып. I--2, Тарту, ТГУ, 1984.
 8. Z. Pawlak, M. Tusk, S. Kuna, F. Strohmusch, M.F. Fox, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80, 1757 (1984).
 9. И.А. Коппель, Л.А. Марешкая, Ю.В. Коппель, В.О. Пихл. Реакц. способн. орган. соедин., 14, 81(1977).
 10. М. Пейпс, Ю.В. Коппель, В.О. Пихл, И.А. Коппель. Реакц. способн. орган. соедин., 13, 207 (1976).
 11. Z. Pawlak, A. Wawrzynow, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 79, 1523 (1983).
 12. И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, А.Ю. Сюгис, Э.Р. Суурмаа, Э.Т. Липпмаа. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 5 (1981).
 13. I.A. Koppel, V.A. Palm, гл. 5 в книге N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), Linear Free Energy Relationships, New York, Plenum, 1972.

УДК 541.12.038.2+543.42.25

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОНА ОН-ГРУППЫ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СПИРТОВ В ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ С АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

В.А. Эйбер, И.А. Коппель, Д.Б. Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа и кафедра аналитической химии Тартуского госуниверситета, Тарту, Эст. ССР

Поступило 4 января 1988 г.

Измерены химические сдвиги протонов ОН-группы спиртов в бинарных смесях фторзамещенных спиртов ROH (где $\text{R}=\text{CF}_3\text{CH}_2$ (ТФЭ), $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ (ГФП), $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ (НФБ)) с апротонными растворителями. Установлено, что в отличие от алкилзамещенных спиртов, увеличение концентрации фторзамещенного спирта вызывает сдвиг ^1H резонанса в сторону более сильного поля. При зафиксированной молярной доле спирта $N_{\text{ROH}}=0.1$ для всех изученных смесей спиртов с апротонными растворителями (ДМСО, ацетон, триэтиламин, тетрагидрофуран и ацетонитрил) химические сдвиги ОН-протона возрастают в ряду ТФЭ, ГФП, НФБ. В частности, в случае ДМСО найдено, что линии, соответствующие резонансу протона ОН-группы фторзамещенного спирта, расширяются при изменении N_{ROH} . При этом наибольшая ширина линии возрастает также в последовательности ТФЭ ГФП НФБ.

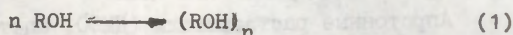
Зависимость химических сдвигов протона ОН-группы НФБ от N_{ROH} может быть использована для определения константы ассоциации между НФБ и ДМСО.

Для системы уксусная кислота – ДМСО наблюдается немонотонный ход концентрационной зависимости

химического сдвига протона OH-группы от молярной доли кислоты.

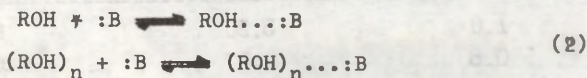
Введение

В бинарных системах спирт-апротонный растворитель химический сдвиг протона OH-группы спирта является комплексной брутто-величиной¹. По всей вероятности, его изменение при растворении спирта в апротонном растворителе носит, в первую очередь, информации о двух конкурирующих друг с другом процессах, т.е. об автоассоциации молекул спирта, с одной стороны, и о комплексообразовании молекул спиртов с апротонной компонентой растворителя (гетероассоциация). Автоассоциация молекул спирта по схеме



приводит к сдвигу резонанса OH-протона в сторону более слабого магнитного поля. Этим согласуется, например, факт, что при повышении температуры или при разбавлении спиртов в CCl_4 сигнал протона гидроксильной группы сдвигается в сторону более сильного поля^{2, 3}.

Как показывают результаты квантовохимических расчетов и результаты ИК-спектроскопии, повышение электроотрицательности радикала R ведет к уменьшению самоассоциации. С увеличением электроотрицательности радикала R одновременно увеличивается и кислотность OH-протона, хотя, видимо, еще в большей мере уменьшаются основные свойства атома кислорода OH-группы. По данным ЯМР и ИК-спектроскопии высказано предположение^{4, 5}, что чистый НФБ практически не ассоциирован. Комплексообразование молекул спиртов с молекулами апротонной компонентой растворителя (гетероассоциация) происходит довольно сложно и количественное описание вряд ли представляется пока возможным. С чисто качественной точки зрения¹, однако, ясно, что спирт может присутствовать в указанных бинарных смесях либо в виде мономеров, либо полимерных агрегатов, либо их ассоциатов с апротонной компонентой смеси:



Естественно, что молекулы апротонного растворителя также могут находиться в равновесии типа $mB \rightleftharpoons Bm$.

Можно было предположить, что если как автоассоциация, так и гетероассоциация приводят к увеличению положительного заряда на водородном атоме ОН-группы, то этому должен сопутствовать и сдвиг резонанса 1H в сторону меньшего поля. Однако, как показало исследование химических сдвигов протона ОН-группы алифатических спиртов в бинарных смесях с некоторыми апротонными растворителями (ДМСО, ацетон, триэтиламин, ДМФА и ацетонитрил⁶), наблюдается противоположная тенденция, т.е. сдвиг в сторону сильного поля.

Экспериментальная часть

Апротонные растворители (ДМСО, ацетон, триэтиламин, тетрагидрофуран) и уксусная кислота очищались и обезвоживались по стандартным методикам^{7, 8}. ТФЭ, ГФП и НЭБ использовались без дополнительной очистки. Спектры протонного магнитного резонанса изучаемых систем сняты при комнатной температуре на спектрометре TESLA BS487B при рабочей частоте 80 МГц относительно внутреннего эталона - тетраметилсилана. Для смесей спиртов с ДМСО изучалась зависимость химического сдвига ОН-протона от состава бинарной системы во всем интервале изменения соотношений компонентов. Для остальных растворителей соответствующие химические сдвиги измерены при зафиксированной молярной доле спирта $N_{ROH} = 0.1$. Результаты измерений приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица I

Химические сдвиги δ_{OH} (в м.д.) и ширина линии $\Delta\nu_{1/2}$ (в Гц) на полувысоте протона ОН-группы фторсодержащего спирта в бинарных смесях с ДМСО*

ТФЭ		
N_{ROH}	δ_{OH}	$\Delta\nu_{1/2}$
1	2	3
1.0	5.30	6
0.8	5.57	20
0.7	5.68	38

I	2	3
0.65	5.82	64
0.6	5.86	53
0.4	5.98	5
0.2	6.05	2
0.1	6.05	2

N_{ROH}	δ_{OH}	δ_{CH}	$\Delta \nu_{1/2}$	N_{ROH}	δ_{OH}	δ_{CH}	$\Delta \nu_{1/2}$
I.0	4.76	4.39	15	0.469	7.56	4.55	69
0.864	5.36	4.40	21	0.404	7.75	4.7	38
0.740	5.93	4.41	35	0.380	7.85	4.66	21
0.613	6.54	4.50	86	0.31	7.93	4.79	16
0.583	6.66	4.45	108	0.260	7.96	4.90	5
0.557	6.89	4.48	114	0.231	7.96	4.98	4
0.553	7.00	4.50	117	0.2	7.96	4.90	4
0.505	7.35	4.58	95	0.16	7.965	5.11	4
0.480	7.55	4.55	72	0.1	7.695	5.26	4

HFE

N_{ROH}	δ_{OH}	$\Delta \nu_{1/2}$	N_{ROH}	δ_{OH}	$\Delta \nu_{1/2}$
I.00	4.18	42	0.380	9.99	85
0.771	8.05	52	0.341	10.06	62
0.725	8.20	58	0.310	10.18	54
0.706	8.24	80	0.235	10.30	25
0.651	8.39	96	0.192	10.35	19
0.629	8.57	117	0.170	10.40	21
0.600	8.78	132	0.156	10.39	11
0.562	8.80	147	0.132	10.44	9
0.531	3.05	157	0.113	10.48	8
0.478	9.49	127	1.00	10.49	8

Таблица I (продолжение)

1	2	3	4	5	6
0.410	9.84	37	0.089	10.49	8

* Для $(\text{CF}_3)_2\text{СНОН}$ приведены и химические сдвиги протона (в Гц), находящегося в α -положении к ОН-группе

Таблица 2

Химические сдвиги $\delta_{\text{ОН}}$ (в м.д.) протона ОН-группы ГФП в бинарных смесях с апротонными растворителями при концентрации $N_{\text{РОН}} = 0.1$

	ДМСО	Ацетон	триэтиламин	тетрагидрофуран
$\delta_{\text{ОН}}$	10.41	9.275	10.24	9.21

Таблица 3

Химические сдвиги (в м.д.) и ширина линии (в Гц) протона СООН -группы $\text{CH}_3\text{СООН}$ в бинарной смеси уксусная кислота - ДМСО

$N_{\text{CH}_3\text{СООН}}$	$\delta_{\text{ОН}}$	$\Delta\nu_{1/2}$
1.00	11.76	1.1
0.8	11.46	1.3
0.6	11.48	1.6
0.5	11.53	2.8
0.4	11.56	14.9
0.2	11.61	31.9
0.09	11.84	45.6

Обсуждение результатов

На рис. I изображена зависимость химических сдвигов

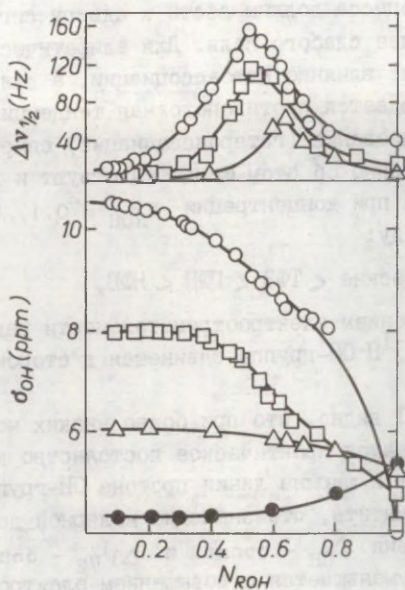


Рис. 1. Зависимость химических сдвигов δ_{OH} (м.д.) и ширины линии на полувывсоте $\Delta\nu_{1/2}$ (Гц) протона OH-группы спиртов в бинарных смесях с ДМСО от молярной доли спирта N_{ROH} .

○ - $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$

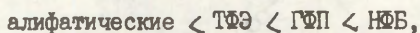
△ - $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

□ - $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$

● - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

δ_{OH} и ширины линии $\Delta\nu_{1/2}$ фторсодержащих спиртов в их смесях с ДМСО от молярной доли спирта N_{ROH} . Как видно, фторсодержащие и алифатические спирты^I имеют в принципе различающиеся концентрационные зависимости. Химические сдвиги протона OH-группы чистых спиртов изменяются в ряду: алифатические спирты, ТФЭ, ГФП, НФБ в сторону более сильного поля. Это согласуется с предположением, что увеличение электроотрицательности радикала R ведет к уменьшению самоассоциации спирта. При прибавлении ДМСО должна наблю-

даться конкуренция процессов автоассоциации и гетероассоциации. Оба процесса должны вести к сдвигу сигнала ОН-протона в сторону более слабого поля. Для алифатических спиртов, видимо, больше влияние автоассоциации, а для фторсодержащих спиртов наблюдается противоположная тенденция: больше роль комплексообразования (гетероассоциации) спирта с ДМСО. Достаточно наглядно об этом свидетельствуют и химические сдвиги ОН-протона при концентрации $N_{\text{РОН}} = 0.1$, которые увеличиваются в ряду:



т.е. с увеличением электроотрицательности радикала R в спирте сигнал ^1H ОН-группы сдвинется в сторону более слабого поля.

Из рис. 1 видно, что при более низких молярных долях спирта наблюдается практическое постоянство как химического сдвига, так и ширины линии протона ОН-группы спирта. При этом можно отметить, что значение молярной доли $N_{\text{РОН}}$ с которого условия $\delta_{\text{ОН}} - \text{const.}$ и $\Delta\nu_{1/2} - \text{const.}$ начинают соблюдаться, уменьшается с повышением электроотрицательности радикала R (см. рис. 1). Однако оказывается, что постоянство химического сдвига и ширины линии ОН-протона не сопровождается постоянством химического сдвига атома водорода, находящегося у α -углеродного атома (см. табл. I, химические сдвиги δ_{CH} для ГФП).

Мало известно о структуре и составе комплексов между ДМСО и фторсодержащими спиртами. По данным ИК-спектроскопии⁹ оценено, что в случае комплексов ГФЭ и ДМСО в CSCl_4 соотношение вкладов 1:1 и 2:1 ассоциатов составляет 9, а в случае ГФП и ДМСО это соотношение повышается до 43. Следует заметить, что комплексы между молекулами НФБ и ДМСО термодинамически весьма стойки¹⁰: соответствующая энтальпия комплексообразования составляет - 11.8 ккал/моль!

В отличие от алифатических алкилзамещенных спиртов, при образовании комплексов ДМСО с фторсодержащими спиртами наблюдается весьма существенное расширение резонансной линии. Максимальное расширение наблюдается при концентрации $N'_{\text{РОН}}$, которая составляет примерно половину от кон-

центрационного интервала, который соответствует изменению величины химического сдвига протона ОН-группы. Аналогичное расширение полосы наблюдалось и при исследовании комплексов $\text{CF}_3\text{H} \dots \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в жидком аргоне. При 90 К в спектре наблюдалось уширение сигнала CF_3H , которое становилось максимальным при сопоставимых концентрациях комплекса и свободного фтороформа. Подобного расширения линии не наблюдали в отсутствие акцептора водородной связи или в том случае, когда последний находился в большом избытке. Из этих результатов авторами сделан вывод, что ширина линии определяется процессом разрыва и повторного образования водородной связи между донором Н-связи и акцептором.

Кажется, что этот вывод остается в силе также в случае комплексообразования фторсодержащих спиртов с ДМСО. Концентрации N'_{ROH} соответствующие максимальному расширению сигнала, приведены ниже:

	<u>ТФЭ</u>	<u>ГФП</u>	<u>НЭБ</u>
N'_{ROH}	0.7	0.63	0.56

При растворении фторсодержащих спиртов в других аprotонных растворителях также наблюдается сдвиг ОН-протона в сторону более слабого поля. Например, химические сдвиги (в м.д.) ОН-протона при концентрации $\text{N}_{\text{ROH}} = 0,1$ (ТФЭ и НЭБ-данные из работы¹) характеризуются следующими величинами (стандарт ТМС):

	<u>ДМСО</u>	<u>ацетон</u>	<u>триэтиламин</u>	<u>тетрагидрофуран</u>
ТФЭ	6.05	5.43	6.54	5.15
ГФП	7.965	7.10	9.21	6.83
НЭБ	10.41	9.275	10.24	9.21

Эти результаты вновь подтверждают вывод о том, что повышение электроотрицательности радикала R ведет к повышению химического сдвига ОН-протона. В пользу такой тенденции говорят и результаты неэмпирических квантовохимических рас-

четов ¹², ¹³, которые показывают, что при образовании водородной связи происходит существенный перенос заряда между донором и акцептором Н-связи.

Одновременно, в комплексе между двумя нейтральными партнерами увеличивается и вычисленный формальный заряд (заселенность по Малликену) на атоме кислорода ОН-группы по сравнению с ситуацией в случае молекул свободных компонентов.

В случае комплексообразования между анионом (HO^- , F^-) и ОН-кислотой (H_2O , HOH) квантовохимические расчеты ¹³ предсказывают уменьшение заселенности отрицательного заряда на атоме-центре основности в анионе и одновременное увеличение зарядовой плотности на атоме кислорода донора Н-связи. Поэтому допуская в весьма грубом приближении симбатность изменения постоянной экранирования данного ядра с изменением электронной плотности на указанном атоме, следует ожидать, что комплексообразование ОН-кислоты с акцептором водородной связи должно привести к сдвигу резонанса ¹⁷O ОН-группы в сторону более сильного поля.

К сожалению, как показывает анализ различных экспериментальных данных, в данном случае не существует никакой простой взаимосвязи между вычисленной заселенностью на атоме кислорода донора Н-связи и экспериментально наблюдаемым ¹⁷O химическим сдвигом в случае свободных компонентов как в газовой фазе, так и в растворах.

Действительно, уже переход свободных молекул H_2O в жидкое состояние сопровождается сдвигом сигнала ¹⁷O резонанса на 36 м.д. в сторону более слабого поля ¹⁴, ¹⁵. По существу, аналогичный смысл имеют как вызванные с увеличением температуры ¹⁶ (при переходе от 25 до 215°C наблюдается сдвиг - 9 м.д.), так и вызванные растворением воды в различных органических растворителях сдвиги резонанса ¹⁷O воды в сторону более сильного поля*, свидетельствующие о процессе разрыва водородных связей между молекулами воды.

* В настоящей работе, в частности найдено, что химические сдвиги сигнала ¹⁷O воды в разбавленных растворах в $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{COH}$ составляют соответственно -14.4 и -15.2 м.д.

Качественно аналогичная картина, отражающая комплексобразование между ДМСО и $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$, наблюдалась и в настоящей работе, где был снят ^{17}O спектр (BRUKER AM-500, частота 67, 781 МГц, $\sim 64\,000$ накоплений спектра) бинарной смеси указанных компонент при молярной доле $N_{\text{ROH}} = 0.422$. Резонанс ^{17}O чистых ДМСО и $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ смещен соответственно на 13 и 2.0 м.д. в сторону более слабого поля по сравнению с сигналом от внешнего эталона - воды. В случае указанной бинарной смеси при комнатной температуре наблюдалась лишь одна широкая (около 700 Гц), соответствующая межмолекулярному комплексу линия, которая расположена между линиями чистых компонент и смещена в сторону слабого поля относительно сигнала ^{17}O как чистого спирта (8,6 м.д.), так и воды (10,6 м.д.).

В одной из предыдущих работ^I для бинарных смесей некоторых спиртов с ДМСО была установлена линейная зависимость между химическим сдвигом протона ОН-группы спирта (при $N_{\text{ROH}} = 0.1$) и величиной pK_a соответствующего спирта в среде ДМСО.

Для изучения роли строения гидроксилсодержащей компоненты бинарной смеси и, в частности, ее кислотно-основных свойств была также изучена концентрационная зависимость химического сдвига протона ОН-группы в бинарных смесях ДМСО и уксусной кислоты. В воде $^{18}\text{pK}_a(\text{HBA}) = 5.4$, а $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.75$; в ДМСО $\text{pK}_a(\text{HBA}) = 10.4$ ¹⁹, $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 12.3$ ¹⁸. Концентрационная зависимость химических сдвигов и ширины в системе уксусная кислота - ДМСО приведена в табл. 3 и изображена на рис. 2. Как видно, в отличие от фторсодержащих спиртов, смесям ДМСО с уксусной кислотой характерен немономонный ход концентрационной зависимости химического сдвига, а постоянство химического сдвига ОН-протона при более низких молярных долях вообще не наблюдается. Обращает также внимание на себя факт, что наибольшей шириной линии (40 Гц) отличается система с наименьшим содержанием ($N_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.1$) уксусной кислоты.

При сравнении величин химических сдвигов спиртов в ДМСО со значениями pK_a в этом же растворителе обнаружива-

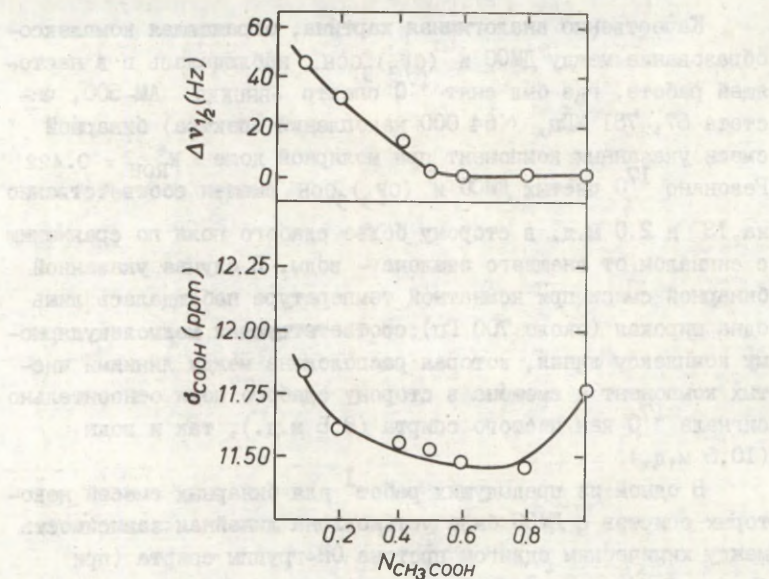


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов δ_{COOH} и ширины линии на полувысоте $\Delta\nu_{1/2}$ протона $COOH$ -группы от молярной доли уксусной кислоты N_{CH_3COOH} для бинарной смеси уксусная кислота - $DMCO$.

ется тесная корреляция между этими величинами (см. также работу¹). На общую прямую ложатся фторсодержащие, ароматические и алифатические спирты, а также точки для метилового спирта и воды.

Для комплексообразования между НЭБ и $DMCO$ оказывается возможным рассчитать константу ассоциации¹⁷. Действительно, при более низких концентрациях спирта зависимость

$$\frac{\nu_X - \nu_{RON}}{[D]} \text{ vs. } (\nu_X - \nu_{RON}) \quad (3)$$

(где ν_{RON} химический сдвиг чистого спирта, ν_X химический сдвиг при концентрации $DMCO$ $[D]$) представляет собой

примому линией, наклон которой равен константе равновесия, взятой с обратным знаком. В данном случае для комплекса NH_3 и DMCO получено значение $K = 3,9 \pm 0,22$ (мол. доли)⁻¹.

Для Tb^{3+} и Gd^{3+} эти вычисления становятся невозможными, поскольку при низких концентрациях Tb^{3+} и Gd^{3+} химический сдвиг протона OH -группы является постоянной величиной.

Литература

1. И.А. Коппель, В.А. Эйбер, У.Х. Мильдер. Этот журнал, 21, 47 (1984).
2. M. Saunders, J.B. Hune, J. Chem. Phys., 29, 1319 (1958).
3. A.D. Cohen, C. Reid, J. Chem. Phys., 25, 730 (1956).
4. Н.С. Голубев, Г.С. Денисов. ДАН СССР, 250, 1142 (1981).
5. А.В. Могансен, Г.А. Куркин, В.М. Турман, В.Н. Глазунов, С.Е. Одинокоев. И. прикл. спект., 33, 460 (1988).
6. В.А. Эйбер, В.Б. Коппель, И.А. Коппель. Этот журнал, в печати.
7. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тунс. Органические растворители. Москва, издат.-во химт., 1958.
8. А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. Мир, Москва, 1976.
9. A. Kivinen, J. Murto, L. Kilpi, Suomen Kemistilehti, B42, 19 (1969).
10. Молекулярные взаимодействия. Москва, Мир, 1984.
11. Н.С. Голубев, Г.Д. Колемнищова, С.М. Молков, Д.Н. Ченкин. Теоретическая спектроскопия. Москва, 1977.
12. И.А. Коппель, У.Х. Мильдер. Этот журнал, 20, 3 (1983).
13. И.А. Коппель. Этот журнал, 24, 256 (1987).
14. A.E. Florin, M. Alei, J. Chem. Phys., 47, 4268 (1967).
15. R.E. Wasylishen, S. Moolbroock, J.B. McDonald, J. Chem. Phys., 81, 1057 (1984).
16. Z. Luz, G. Yagil, J. Phys. Chem., 70, 554 (1966).
17. Экспериментальные методы химической кинетики. Москва, Высшая школа, 1980.
18. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических химических реакций, В.А. Палы (ред.), т. I(I), доп. т. I(I-2). Москва-Тарту, ВИНТИ-ТТУ, 1975, 1986.
19. И.А. Коппель, Л.А. Морещкая, В.Б. Коппель, В.О. Никл. Этот журнал, 14, 86 (1977).

УДК 541.127:547.254.6

ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛБРОМИДОВ
ОТ ИХ СТРУКТУРЫ В РЕАКЦИИ ГРИНЬЕРА

А. Туулметс, М. Хырак, Э. Ханзен, В. Пальм
Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, 202400 г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 17 декабря 1987 г.

Изучены и сопоставлены зависимости констант скорости образования алкилмагнийбромида в чистых диэтиловом эфире и тетрагидрофуране и в присутствии их добавок менее одного моля на моль, относительно галогенида, в толуоле. В последнем случае, как в быстрой, так и в медленной стадиях процесса, реакция имеет нулевой кинетический порядок по галогениду и ее скорость, по-видимому, не зависит от строения последнего. Однако скорость реакции Вурца, а также активность катализатора (моносольватированного реактива Гриньяра), видимо, зависят от природы алкила.

Количественное изучение зависимости реакционной способности органических галогенидов в реакции Гриньяра от их строения проводилось в немногочисленных исследованиях¹⁻³, направленных, в основном, на выявление механизма реакции.

В этой работе нами сделана попытка сопоставления закономерностей протекания реакций образования реактива Гриньяра в чистых эфирах и в присутствии их малых добавок к инертному растворителю, в рамках изучения эффекта заместителя. Как известно⁴, в инертном растворителе (напр., в

толуоле) с менее, чем эквимолекулярной добавкой органического основания относительно органического галогенида, реакция Гриньяра протекает в несколько стадий. Индукционному периоду следует быстрая стадия образования моносольватированного реактива Гриньяра. Затем идет медленная реакция нулевого кинетического порядка, катализируемая сольватированным магниорганическим соединением.

Ранее в нашей лаборатории¹ были установлены зависимости скорости образования алкилмагнибромидов от структуры алкилрадикала в среде этилового и бутилового эфиров и тетрагидрофурана. Теперь мы изучили такие же зависимости для реакций алкилбромидов с магнием в толуоле с малыми добавками этилового эфира и тетрагидрофурана. Корреляционный анализ результатов проведен с целью выяснения сходств и различий процессов в чистых эфирах и в присутствии их малых добавок.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители. Органические галогениды сушили над хлористым кальцием и фракционировали. Толуол и этиловый эфир сушили над хлористым кальцием и перегоняли над натриевой проволокой. Тетрагидрофуран обрабатывали едким калием и перегоняли над гидридом кальция. Магний применялся в виде гранул диаметром 1,0--1,6 мм.

Кинетические измерения. Реакцию проводили так, как описано ранее⁴. Температура 30°C, начальная концентрация алкилгалогенида 1,24 М и эфира 0,3 М (мольное отношение эфир:галогенид 0,41), навеска магния 6,00 г. За быстрой стадией реакции следили термографическим методом, а за медленной стадией — титриметрически, определяя количества основного магния и магнибромидов во взятых пробах.

В экспериментах с повышенным содержанием бромистого магния вместе с алкилгалогенидом в реакцию вводили соответствующее количество 1,2-дибромэтана.

Результаты эксперимента. Как установлено ранее^{4, 5}, в быстрой стадии процесса за некоторый промежуток времени реакция протекает согласно кинетике первого порядка. Соответствующие константы скорости определены как и ранее дифференциальным методом как наклоны прямых в координатах $\ln(\Delta T / \Delta t)$ и τ .

где T — температура реакционной смеси и τ — время, соответствующее середине данного отрезка времени Δt . Константы из таких "линейных" участков дифференциальной кривой приняты за некоторую характеристику быстрой стадии реакции. Средние из нескольких определений приведены в таблице I. Там же представлены средние данные о расположении линейного участка относительно координаты времени (третий столбец) — начало и конец участка. Отсчет времени начинается с введения галогенида в реакционную смесь, то есть включая индукционный период реакции. Следующие два столбца показывают глубину реакции по образованию реактива Гриньяра к концу линейного участка и всей быстрой стадии соответственно. Ранее⁴ мы установили, что т.н. быстрая стадия реакции кончается тогда, когда весь эфир связан в моносольватированном реактиве Гриньяра, т.е. когда выход последнего равняется относительному содержанию эфира (в данном случае около 41%). Заниженные значения выхода реактива Гриньяра указывают на протекание побочной реакции Вюрца. Для учета последнего и лучшего сопоставления с данными ранней работы¹, в которой поступали таким же образом, константы скорости суммарной реакции пересчитаны в константы скорости образования реактива Гриньяра и приведены в последнем столбце таблицы I. Для эксперимента с тетрагидрофураном в последнем столбце приведены данные, определенные титриметрически (см. обсуждение).

В таблице 2 представлены кинетические характеристики медленной стадии реакции, определенные как наклоны прямых в координатах концентрации продукта — время. Приведены средние из нескольких определений по образованию реактива Гриньяра (второй столбец) и бромистого магния (третий столбец). Последнее соответствует суммарному прореагированию органического галогенида.

В таблице 3 приведены данные для реакции этилбромидом с магнием в случаях добавки дибромэтана (повышенное содержание бромистого магния в реакционной смеси) и без него.

Корреляционный анализ

Для количественной характеристики структурных эффектов

Таблица I

Данные для быстрой стадии реакции алкилбромидов с магнием в толдуоле в присутствии добавок этилового эфира или тетрагидрофурана (более подробно см. экспериментальную часть)

Алкил	$K_1 \cdot 10^2$ (сек ⁻¹)	Интервал определения K_1 , (мин)	Выход реактива Гриньяра, %		$K_1' \cdot 10^2$ (сек ⁻¹)
			в линей- ном уча- стке	в быст- рой стадии	
<u>Этиловый эфир</u>					
Et	0,81±0,11	2,5—4,8	20	44	0,81
nBu	0,79±0,08	3,0—5,0	25	30	0,58
iBu	0,85±0,10	2,4—5,0	20	33	0,70
sBu	0,97±0,15	2,5—3,5	8	28	0,66
<u>Тетрагидрофуран</u>					
Et	—	—	—	33	0,10±0,01
nBu	—	—	—	33	0,11±0,01
iBu	—	—	—	26	0,11±0,01
sBu	—	—	—	17	0,12±0,01

алкилов применялись стерические константы E_s либо E_s^0 Пальма⁶, освобожденные от гиперконъюгационной составляющей и индукционные константы σ^* Тафта, либо постоянные φ Истомина и Пальма^{7, 8}. Следует подчеркнуть, что шкала φ — постоянных заместителей очень существенна при описании эффектов заместителей на энthalпии образования свободных радикалов серии замещенных метилов^{10, 11}.

Значения констант заместителей алкилов, использованные в этой работе, приведены в таблице 4.

Статистическая обработка данных. Использовалась программа мультилинейного регрессионного анализа, составленная одним

Таблица 2

Данные для медленной стадии реакции алкилбромидов с магнием в толуоле в присутствии добавок этилового эфира и тетрагидрофурана (более подробно см. экспериментальную часть)

Алкил	$k_o \cdot 10^4$ моль.л. ⁻¹ сек. ⁻¹		Выход, %	
	по Гриньяру	по галогениду	по Гриньяру	по галогениду
<u>Этиловый эфир</u>				
Et	0,83±0,05	1,16±0,05	76	96
nBu	0,52±0,03	0,88±0,07	68	98
iBu	0,18±0,01	0,28±0,02	63	97
sBu	0,16±0,03	0,36±0,07	55	95
<u>Тетрагидрофуран</u>				
Et	0,17±0,02	-	51	94
nBu	0,098±0,014	-	46	92
iBu	0,090±0,012	-	45	97
sBu	0,035±0,005	-	23	84

из авторов.

В ходе обработки данных на уровне риска 0.05 исключались статистически незначимые шкалы аргументов. Значимо отклоняющиеся строки исключались согласно критерию Стьюдента, на уровнях риска 0.01, 0.03 и 0.05.

Конечный результат характеризуется стандартным отклонением в нормированном (s_o) и натуральном (s) масштабах, стандартными отклонениями искомых параметров и (множественным) коэффициентом корреляции (R).

Обсуждение результатов

А. Реакция в чистом основном растворителе. В работе

Таблица 3

Результаты эксперимента с повышенным содержанием бромистого магния в реакционной смеси

Количество реагентов, моль			$k_1 \cdot 10^2$ сек ⁻¹	Выход ре- актива Гриньяра в быстрой стадии	$k_0 \cdot 10^4$ моль.л ⁻¹ . сек ⁻¹
ДЭЭ	C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₄ Br ₂			
0,0116	0,0283	-	0,81±0,11	44	0,83±0,05
0,0116	0,0188	0,0094	0,12±0,01	21	0,17±0,04
0,0116	0,0283	0,0141	0,14±0,01	18	0,20±0,02

Таблица 4

Константы заместителей, примененные в корреляцион-
ном анализе

Алкил	σ^*	ρ	E_s^o	E_s	$n_{\text{ал}}$
Me	0,0	3,94	0,0	0,0	3
Et	-0,100	3,38	-0,27	-0,07	2
nPr	-0,115	3,19	-0,56	-0,36	2
iPr	-0,190	2,68	-0,85	-0,47	1
nBu	-0,125	3,29	-0,59	-0,39	2
iBu	-0,130	3,38	-1,13	-0,93	2
sBu	-0,210	2,87	-1,53	-1,13	1
tBu	-0,300	2,51	-2,14	-1,54	0
nPent	-0,130	3,30	-0,60	-0,40	2

Хырак, Пальма и Соогенбитс¹ были проведены только одноа-
раметрические корреляции. Авторы нашли, что в диэтиловом
эфире кинетические данные, учитывающие выход реактива Грин-
ьяра (см. экспериментальную часть этой работы), описыва-

ются стерическими константами E_s^0 . Повторный расчет с учетом шкал σ^* , ρ и E_s^0 указывает на незначимость первых двух шкал и приводит к такому же конечному результату:

$$\log k = -1,501 \pm 0,057 + (0,529 \pm 0,058) E_s^0 \quad (1)$$

$$s_0 = 0,283 \quad s = 0,101 \quad R = 0,959 \quad n = 8$$

На уровне риска 0.01 исключена точка для втор-бутила, отклоняющаяся на 0,42 лог. единицы.

В тетрагидрофуране зависимость скорости реакции от алкильного радикала не была обнаружена¹. Повторный расчет привел к зависимости:

$$\log k = -1,82 \pm 0,06 + (1,81 \pm 0,40) \sigma^* \quad (2)$$

$$s_0 = 0,484 \quad s = 0,067 \quad R = 0,875 \quad n = 7$$

Поскольку диапазон изменения данных для тетрагидрофурана чрезвычайно мал, трудно решить, являются различия уравнений 1 и 2 следствием изменения механизма реакции или же соблюдение ур. 2 имеет чисто формальный характер.

Вспомним, что в чистых эфирах скорость реакции имеет первый порядок по алкилгалогениду и также зависит от структуры эфира^{1, 12}. Что касается влияния концентрации эфира, то данные несколько противоречивы. В работе¹² найдено, что в смесях диэтиловый эфир – бензол и диэтиловый эфир – гексан константа скорости практически линейно зависит от мольной доли диэтилового эфира в смеси, однако эксперимент был усложнен плохой растворимостью реактива Гриньяра при уменьшении содержании эфира. В более поздней работе нашей лаборатории¹³ изучались смеси различных оснований с толуолом вплоть до весьма малых содержаний основания. Описанные ранее линейные зависимости не были обнаружены, однако выяснилось, что при больших концентрациях основание влияет на скорость реакции через изменение вязкости среды. Последнее обстоятельство находится в согласии с результатами группы Уайтсайда^{14, 15}.

Б. Быстрая стадия реакции в присутствии малых добавок

основания. Как видно из данных в таблице I, константы скорости первого порядка, характеризующие быструю стадию реакции в присутствии диэтилового эфира, для разных алкилов совпадают в пределах точности эксперимента. То же самое справедливо для констант скорости, исправленных с учетом выхода реактива Гриньяра к концу быстрой стадии реакции. Статистический анализ не выявлял какой-либо корреляции последних с константами алкильных заместителей.

В случае реакции в присутствии тетрагидрофурана линейный участок реакции столь узок во времени и так различается по степеням прореагирования для разных алкилов, что вызывает сомнение в сохранении единого физического смысла этой характеристики при варьировании алкильной группы. В то же время мы обнаружили, что большая часть кинетической кривой быстрой и переходных стадий реакции почти вплоть до начала медленной стадии, определенной титриметрически, хорошо подчиняется кинетике первого порядка. Найденные дифференциальным методом константы скорости приведены в последнем столбце таблицы I. Значения этих констант также не зависят от алкильной группы.

Таким образом, при переходе из чистого основного растворителя в инертный растворитель, в присутствии малых добавок диэтилового эфира, исчезает зависимость скорости реакции от строения алкильной части галогенида. В случае тетрагидрофурана такая зависимость практически отсутствует и в чистом растворителе. Однако алкильная группа заметно влияет на выход реактива Гриньяра, т.е. на относительную скорость процессов типа реакции Вурца.

В то же время скорость реакции не очень сильно, но вполне определенно зависит от строения основания как в случае чистого основания¹, так и в присутствии его добавок⁶. В последнем случае константа скорости линейно зависит от концентрации основания^{4, 5}. На основании приведенных фактов можно заключить, что в быстрой стадии процесса реакция имеет нулевой порядок по галогениду так же, как и в медленной стадии, а наблюдаемый первый порядок процесса связан с быстрым комплексованием эфира как катализатора с образующимся магнийорганическим соединением. Моносолева-

тированный реактив Гриньяра имеет более низкую каталитическую активность, как видно из результатов изучения медленной стадии реакции. Причины некоторых различий хода процессов при диэтиловом эфире и тетрагидрофуране не вполне ясны, однако, по всей вероятности, они вызваны различиями в скоростях, тепловых эффектах и константах равновесия процессов, следующих скорость-определяющим стадиям. Как основной вывод из вышеприведенного следует, что разрыв связи углерод-галоген не является в этих условиях скоростью определяющей стадией процесса, однако основание участвует в последней. При концентрациях основания, сильно превышающих концентрацию галогенида (и в чистом основании), механизм реакции, по-видимому, другой.

В. Медленная стадия реакции в присутствии малых добавок основания. Несмотря на нулевой порядок по алкилгалогениду медленной стадии реакции, константа скорости последней обнаруживает зависимость от строения алкила (табл. 2)*. Последняя лучше описывается при помощи констант φ и E_s^0 и в принципе совпадает для суммарной реакции (образование бромистого магния, ур. 3 для диэтилового эфира) и реакции образования алкилмагнибромидов (ур. 4 для диэтилового эфира).

$$\log k = -1,03 \pm 0,37 - (0,79 \pm 0,11)\varphi + (0,74 \pm 0,05)E_s^0$$

$$s_0 = 0,107 \quad s = 0,032 \quad R = 0,994 \quad n = 4 \quad (3)$$

$$\log k = -2,17 \pm 0,01 - (0,50 \pm 0,01)\varphi + (0,77 \pm 0,01)E_s^0$$

$$s_0 = 0,003 \quad s = 0,001 \quad R = 1,000 \quad n = 4 \quad (4)$$

Несколько худшее, однако, вполне приемлемое описание данных достигается при использовании шкал φ и E_s , или $p_{\alpha H}$ и E_s^0 . Так, например, для реакции образования алкилмагнибромидов в присутствии диэтилового эфира найдено

$$\log k = -3,31 \pm 0,23 - (0,21 \pm 0,07)\varphi + (0,78 \pm 0,03)E_s \quad (4')$$

$$s_0 = 0,069 \quad s = 0,021 \quad R = 0,997 \quad n = 4$$

* Поскольку мы располагаем данными только для четырех заместителей, приводимые ниже попытки интерпретации этой зависимости могут считаться ориентировочными.

В случае добавок тетрагидрофурана константа скорости образования реактива Гриньяра описывается уравнением

$$\log k = -7,12 \pm 0,67 + (0,69 \pm 0,19)\varphi + (0,29 \pm 0,10)E_s \quad (5)$$

$$s_0 = 0,249 \quad s = 0,061 \quad R = 0,969 \quad n = 4$$

Величины и знаки параметра δ (чувствительности к стереическому эффекту) в уравнениях (3) и (5) кажутся разумными, однако изменение знака члена с константой φ при переходе от диэтилового эфира к тетрагидрофурану трудно объяснить. Следует предположить, что полученные уравнения описывают суммарный эффект нескольких процессов. Из данных в таблице 3 видно, что добавки бромистого магния значительно снижают скорость как в быстрой, так и в медленной стадиях реакции. Одновременно падает выход реактива Гриньяра к концу первой стадии реакции. Следовательно, комплекс бромистого магния с эфиром не обладает или обладает низкой каталитической активностью, но прочно связывает основание. В случае тетрагидрофурана в роли основания, в первой стадии реакции образуется значительное и неодинаковое для разных алкилов количество бромистого магния (см. табл. I), что изменяет каталитическую активность системы во второй стадии реакции. Кроме того, мы пока еще не можем разделить влияния алкила на реакционную способность алкилгалогенида от его влияния на активность катализатора (моносольватированного алкилмагнийгалогенида). Не исключено, что (учитывая нулевой порядок реакции по алкилгалогениду) константа скорости вовсе не зависит от строения реагента и найденные уравнения описывают влияние алкила на активность катализатора при данных условиях проведения реакции. Влияние основания на активность катализатора установлено ранее⁵.

Литература

1. М. Хырак, В. Пальм, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орг. соедин., II, № 3(41), 717 (1975).
2. H.R. Rogers, C.L. Hill, Y. Fujiwara, R.J. Rogers, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 102, 217 (1980).
3. H.R. Rogers, R.J. Rogers, H.L. Mitchell, G.M. Whitesides,

- J. Am. Chem. Soc., 102, 231 (1980).
4. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Пилль, А. Рийкоя. Реакц. способн. орган. соедин., 22, № I(77), 93 (1985).
 5. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Ааресильд, К. Сарв. Реакц. способн. орган. соедин., 22, № 4(80), 452 (1985).
 6. В.А. Палым. Основы количественной теории органических реакций. Л.; Химия, 1967.
 7. Б.И. Истомин, В.А. Палым. Реакц. способн. орган. соедин., 6, № I(19), 84 (1969).
 8. Б.И. Истомин, В.А. Палым. Реакц. способн. орган. соедин., 8, № 3(29), 845 (1971).
 9. Б.И. Истомин, В.А. Палым. Реакц. способн. орган. соедин., 9, № 2(32), 433 (1972).
 10. В.А. Палым, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 19, № I(68), III (1982).
 11. Р.Я. Хиоб, В.А. Палым. Реакц. способн. орган. соедин., 20, № 3(73), 397 (1983).
 12. М. Хырак, В. Палым, У. Соогенбитс. Реакц. способн. орган. соедин., 11, № 3(41), 705 (1975).
 13. А. Туулметс, М. Хырак, Э. Якоб, М. Валпер. Реакц. способн. орган. соедин., 18, № 2(66), 220 (1981).
 14. H.R. Rogers, J. Deutch, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 102, 226 (1980).
 15. H.S. Root, J. Deutch, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 103, 5475 (1981).

УДК 541.12+541.515+541.66

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

9. Уточнение учета эффектов заместителей на условные
энтальпии и энтропии активации замещенных метиль-
ных радикалов

Р.Я. Хиоб

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 5 января 1988 г.

Изложены результаты репараметризации уравне-
ний, отражающих влияние эффектов заместителей X
на условные энтальпии и энтропии активации свобод-
ных радикалов типа $X_1X_2X_3C^\cdot$, полученные с приме-
нением техники мультилинейного регрессионного ана-
лиза (MLRA).

Показано, что одновременное вычисление всех
параметров приводит к неудовлетворительному резу-
льтату. Более надежные значения получены при уме-
ншении числа одновременно определяемых параметров.
Из данных для алкильных радикалов предварительно
вычислены величины $\Delta H^\ddagger_{CH_3}$, $\Delta S^\ddagger_{CH_3}$ и φ_c . Испы-
тана итерационная процедура для определения по от-
дельности энтальпийных и энтропийных параметров,
однако, она не приводит к более надежному учету
эффектов заместителей. Из-за большой неопределен-
ности энтропийного вклада варианты модели с вари-
ацией энтропии активации не имеют статистического
преимущества перед изоэнтропийной моделью.

В связи с уточнением¹ значений условных энтальпий образования ΔH_R^\ddagger (или $\Delta\Delta H_R^\ddagger$, где $\Delta\Delta H_R^\ddagger = \Delta H_R^\ddagger - \Delta H_{R-}^0$) и энтропий образования ΔS_R^\ddagger свободных радикалов в активированном состоянии, представляет интерес проверить применимость подхода, описанного в работах^{2, 3}, для учета эффектов заместителей на уточненные энтальпии и энтропии образования свободных радикалов типа $X_1X_2X_3C^\cdot$, где X_1, X_2, X_3 — водород, алкил или любой другой заместитель. С другой стороны, применимость указанного подхода можно попытаться использовать в качестве критерия для выбора между различными альтернативными вариантами вычисления значений ΔH_R^\ddagger ($\Delta\Delta H_R^\ddagger$) и ΔS_R^\ddagger в сообщении¹.

По аналогии с алканами и их полифункциональными производными для величин ΔH_R^\ddagger свободных радикалов типа $X_1X_2X_3C^\cdot$ можно записать следующее общее исходное уравнение^{2, 3}:

$$\Delta H_{X_1X_2X_3C^\cdot}^\ddagger = \Delta H_{CH_3}^\ddagger + \sum_i \Delta H_{X_i}^0 + \varphi_C \cdot \sum_i \varphi_{X_i} + A_C \cdot \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_C \cdot \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + \alpha^* \sigma_C^* \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^* + \alpha^* z_C^* \cdot \sum_{i < j} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \sum_i \psi_{X_i} \quad (1)$$

где $\Delta H_{X_i}^0$ — аддитивные инкременты для заместителей X_i , φ_X и σ_X^* — и индукционные константы заместителей X , φ_C и σ_C^* — то же для свободно-радикального центра C^\cdot , ψ_X — энергия резонанса заместителя X с этим свободнорадикальным центром, A_C и B_C — константы двойного и тройного φ -взаимодействий через центр C^\cdot , α^* — масштабный множитель индукционного взаимодействия, z_C^* — индукционный трансмиссионный коэффициент для центра C^\cdot . Масштабный множитель φ -взаимодействия, опущенный в ур. (1), равен единице, если энтальпии образования выражены в ккал/моль. Атом водорода выбран в качестве стандартного заместителя и, следовательно, $\varphi_H = 0$, $\Delta H_H^0 = 0$ и $\Delta H_{XH}^0 = \Delta H_{XH}^0$. Для суммы энергий резонанса $\sum_i \psi_{X_i}$ в сообщении^{2, 3} были определены три разных члена: для двойной связи $C = C$ алифатических соединений или ароматического ядра ($\psi_{=}$), пиано- (ψ_{CN}) и нитрогрупп (ψ_{NO_2}).

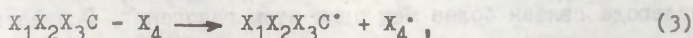
Для учета эффектов заместителей на энтропии активации замещенных метильных радикалов была предложена³ следующая

модель:

$$\Delta S_{X_1 X_2 X_3 C^\bullet}^\ddagger = \Delta S_{CH_3^\bullet}^\ddagger + QN + Yp \quad (2)$$

где N — число заместителей $X \neq H$, p — число формальных попарных взаимодействий между такими заместителями, Q и Y — соответствующие параметры.

Газофазный гомолиз ковалентно построенных соединений, содержащих замещенные метильные радикалы, выражается согласно следующей схеме:



где X_4^\bullet может представлять также замещенный метил типа $X_1 X_2 X_3 C^\bullet$. В рамках теории активированного состояния для статистически поправленной величины логарифма константы скорости $\lg k^c$ можно написать следующее уравнение³:

$$\begin{aligned} \lg k^c = \lg A - \lg n - E/2,3 RT = \lg (k'T/h) + (\Delta S_{X_1 X_2 X_3 C^\bullet}^\ddagger + \\ + \Delta S_{X_4^\bullet}^\ddagger)/2,3 R - (\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C^\bullet}^\ddagger + \Delta H_{X_4^\bullet}^\ddagger - \\ - \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^0)/2,3 RT \end{aligned} \quad (4)$$

где $\lg A$ и E — аррениусовские параметры, n — статистический фактор, R — газовая постоянная, T — температура в К, k' — константа Больцмана, h — константа Планка, $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^0$ — стандартная энтальпия образования соединения $X_1 X_2 X_3 C - X_4$.

Комбинируя уравнения (1), (2) и (4), можно получить следующее уравнение для обработки первичных данных для гомолиза соединений $X_1 X_2 X_3 C X_4$:

$$\begin{aligned} E + 2,3 RT(\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^0 - \\ - \sum \Delta H_{X_i}^0 + (\Delta S_{X_4^\bullet}^\ddagger + \Delta S_{CH_3^\bullet}^\ddagger)T/10^3 - \Delta H_{X_4^\bullet}^\ddagger = \left\{ \Delta H_{CH_3^\bullet}^\ddagger \right\} + \\ + \left\{ \left\{ C \right\} \sum_i \varphi_{X_i} + \left\{ A \cdot C \right\} \sum_i \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + \left\{ B \cdot C \right\} \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + \right. \\ \left. + \left\{ \alpha^* \sigma_C^* \right\} \sum_i \sigma_{X_i}^* + \left\{ \alpha^* \sigma_C^* \right\} \sum_i \sum_{i < j} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \left\{ \psi_- \right\} N_- + \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \right. \end{aligned}$$

$$+ \left\{ \Psi_{\text{NO}_2} \right\} N_{\text{NO}_2} - \left\{ Q \right\} N \cdot T/10^3 - \left\{ Y \right\} p \cdot T/10^3, \quad (5)$$

где $10,319 = \lg(k'/h)$. В фигурные скобки в ур. (5) и последующих уравнениях заключены величины, которые принимаются за искомые коэффициенты. При вычислении шкал аргументов ур. (5) и других аналогичных уравнений учитывались осложнения, возникающие в соединениях, где с одним атомом углерода связан более чем один атом галогена². Осуществляя мультилинейный регрессионный анализ (МЛРА) в координатах десятипараметрового ур. (5) со свободным членом $(\Delta H_{\text{CH}_3}^\ddagger)$ можно попытаться одновременно определить как энтальпийные (первые восемь), так и энтропийные (последние два) параметры. При вычислении значений коррелируемых величин (левая половина ур. (5)) имеются альтернативные варианты. Напомним, что в работе¹ значения условных энтальпий образования ΔH_R^\ddagger и $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ и соответствующие им энтропии активации ΔS_R^\ddagger были вычислены при помощи следующих девяти разных вариантов обработки:

1) Итерация Б), исходящая из литературных значений энергий активации (Е) с использованием энтальпий образования исходных соединений $\Delta_f H^\circ$ при 0 К. В результате получены энтальпии образования радикалов при 0 К.

2) Итерация А), которая исходит из литературных значений логарифмов предэкспоненциальных множителей $\lg A$, дает также энтальпии образования ΔH_R^\ddagger при 0 К.

3) Изэнтропийная модель с постоянным значением энтропии активации $\Delta S_{\text{const}}^\ddagger = 9,8$ энтр. ед., энтальпии образования ΔH_R^\ddagger при 0 К.

4) Аналогично варианту 1), но энтальпии образования при 298 К.

5) Аналогично варианту 2), энтальпии образования при 298 К.

6) Аналогично варианту 3), энтальпии образования при 298 К.

7) Итерация Б), в результате получены величины $\Delta \Delta H_R^\ddagger$.

8) Итерация А), величины $\Delta \Delta H_R^\ddagger$.

9) Изозентропийная модель с $\Delta S_{const}^\ddagger = 9,8$ энтр. ед., величины $\Delta \Delta H_R^\ddagger$.

Результаты статистической обработки данных по газофазному гомолизу^{1, 4} соединений, содержащих замещенные метильные радикалы, согласно ур. (5) и в рамках других уравнений в табл. I--20 соответствуют этой нумерации вариантов.

В сообщении² статистическая обработка кинетических данных газофазного гомолиза для замещенных метилов проводилась исходя из изозентропийной и изокинетической моделей, а в работе³ была сделана попытка параметризации уравнений, где наряду с энтальпийными параметрами фигурировали энтропийные. В последнем случае коррелируемые величины были выражены в энтропийных единицах (ккал/моль.К)). Сравнительная обработка в энергетических (ккал/моль) и энтропийных единицах в данной работе показала их равноценность и все нижеприведенные результаты статистической обработки получены в энергетической шкале.

Для индукционной постоянной нитрогруппы принято $G_{NO_2}^\ddagger = 4,5$ и масштабного множителя индукционного взаимодействия $\alpha^\ddagger = 1,37^5$.

При оценке результатов для разных вариантов статистической обработки, с точки зрения качества описания, в первую очередь выдвигалось требование устойчивости решения. Это значит, что только при достаточном постоянстве значений искомых параметров (в пределах их неопределенностей) в ходе исключения сильно отклоняющихся строк, можно далее сопоставлять значения стандартного отклонения s или нормированного стандартного отклонения s_0 при равном числе учтенных реакций².

Результаты обработки данных согласно ур. (5) для варианта I) приведены в табл. I. Для остальных вариантов были получены аналогичные результаты. Исходные данные обрабатывались для трех разных выборок: первая представляла объединенную выборку, включающую все имеющиеся данные, вторая состояла из полифункциональных производных алканов, а в третью выборку входили лишь алканы. Из табл. I видно, что для

всех трех выборок параметры $A_{C\cdot}$, $B_{C\cdot}$, Q и Y исключаются как статистически незначимые и им присваиваются нулевые значения уже в начальной стадии исключения сильно отклоняющихся строк. Нулевые значения для $A_{C\cdot}$ и $B_{C\cdot}$ были получены также при менее представительной выборке данных в работе². Сопоставление значений всех остальных параметров, отличающихся от нуля, для выборок с учетом всех данных и только данных без учета алканов (табл. I) свидетельствует об их полном несогласии друг с другом.

Известно³, что при одновременной параметризации значений $\Delta H_R^\#$ и $\Delta S_R^\#$ наблюдается большой эффект "перекачки" между искомыми значениями параметров. Поэтому из объединенной выборки данной работы была выделена подвыборка алканов с целью определения части параметров ($\Delta H_{CH_3}^\#$, γ_C). Однако, несмотря на неплохую конечную точность описания ($s = 0,69$ ккал/моль) и хорошее согласие между полученными величинами $\Delta H_{CH_3}^\#$ и соответствующими данными из сообщения¹, значение параметра $\gamma_C(3,08)$ сильно отличается от ранее вычисленных (в пределах 2,0--2,55)^{2, 3}. При этом из 14 разных реакций исключены 7 с сильно разветвленными алкилами. Данные гомолиза этих алканов вряд ли настолько ошибочны, чтобы в результате этого следовало бы исключить половину из всех рассматриваемых реакций. Таким образом, результаты обработки данных в табл. I нельзя считать удовлетворительными. К тому же, для выборки без алканов получаются неразумные значения свободного члена ($\Delta H_{CH_3}^\#$), а обработка подвыборки алканов $X_1X_2X_3C-CX_4X_5X_6$, где X_1, \dots, X_6 -- атом водорода или алкил, согласно ур. (5), не совсем корректна, поскольку при вычислении левой части ур. (5) принимается $\Delta S_{X_4}^\# = \Delta S_{CH_3}^\#$ и $\Delta H_{X_4}^\# = \Delta H_{CH_3}^\#$ для соответствующих вариантов из работы¹, а в то же время величина $\Delta H_{CH_3}^\#$ является искомой в правой части ур. (5).

Данные для алканов могут быть более корректно обработаны по следующему уравнению:

$$E + 2,3 RT(\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + \Delta H_{X_1X_2X_3CCX_4X_5X_6}^0 -$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i=1}^6 \Delta H_{X_i}^{\circ} = \left\{ 2 \Delta H_{CH_3}^{\#} \right\} + \left\{ \varphi_C \right\} \sum_{i=1}^6 \varphi_{X_i} - \left\{ 2 \Delta S_{CH_3}^{\#} \right\} T/10^3 - \\
& - \left\{ Q \right\} N \cdot T/10^3 - \left\{ Y \right\} P \cdot T/10^3 \quad (6)
\end{aligned}$$

Если вместо величин $\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C C X_4 X_5 X_6}^{\circ}$ использовать энергии взаимодействия $I_{X_1 X_2 X_3 C C X_4 X_5 X_6}$ между заместителями $X_1 X_2 X_3 C$ - и $X_4 X_5 X_6 C$ - (подробности см. в сообщении I и цит. в ней работах), то получается следующее уравнение:

$$\begin{aligned}
& E + 2,3 RT(\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + I_{X_1 X_2 X_3 C C X_4 X_5 X_6} + \\
& + A_C \sum_i \sum_{j < i} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_C (\varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + \varphi_{X_4} \varphi_{X_5} \varphi_{X_6}) = \left\{ 2 \Delta \Delta H_{CH_3}^{\#} \right\} + \\
& + \left\{ (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \right\} \sum_{i=1}^6 \varphi_{X_i} - \left\{ 2 \Delta S_{CH_3}^{\#} \right\} T/10^3 - \left\{ Q \right\} N \cdot T/10^3 - \\
& - \left\{ Y \right\} P \cdot T/10^3 \quad (7)
\end{aligned}$$

где $\Delta \Delta H_{CH_3}^{\#} = \Delta H_{CH_3}^{\#} - \Delta H_{CH_3}^{\circ}$, $A_C = -0,200$ и $B_C = 0,0205$ — константы двойного и тройного φ -взаимодействия через центр sp^3 -углеродного атома. В случае изозотропной модели левые части (обозначены через F_1 и F_2) ур. (6) и (7) остаются неизменными, а в правых частях отпадают два последних члена:

$$\begin{aligned}
F_1 & = \left\{ 2 \Delta H_{CH_3}^{\#} \right\} + \left\{ \varphi_C \right\} \sum_{i=1}^6 \varphi_{X_i} - \left\{ \Delta S_{const}^{\#} \right\} T/10^3 \quad (8) \\
F_2 & = \left\{ 2 \Delta \Delta H_{CH_3}^{\#} \right\} + \left\{ (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \right\} \sum_{i=1}^6 \varphi_{X_i} - \left\{ \Delta S_{const}^{\#} \right\} T/10^3 \quad (9)
\end{aligned}$$

Результаты статистической обработки данных для алканов в рамках уравнений (6)—(9) приведены в табл. 2 и 3. Величины искоемых параметров имеют более разумные значения по сравнению с приведенными в табл. I, а главное — число исключенных реакций составляет лишь I—2. Однако для предотвращения возможной "перекачки" между значениями искоемых параметров имеется еще одна возможность. Итерационная процедура в работах I, 3 использовалась для вычисления энтальпии об-

разования ΔH_R^\ddagger и энтропий ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов в активированном состоянии. Аналогичный подход можно применить при параметризации уравнений, отражающих влияние эффектов заместителей для замещенных метильных радикалов.

Рассмотрим эту процедуру в рамках уравнений с использованием экспериментальных энтальпий образования исходных соединений $\Delta H_{X_1X_2X_3CCX_4X_5X_6}^\circ$ для алканов. Исходя из литературных значений $\lg A$, при помощи МЛРА вычисляем нулевые приближения энтропийных параметров согласно уравнению:

$$2,3 R (\lg A - \lg n - 10,753 - \lg T) = \left\{ 2 \Delta S_{CH_3}^\ddagger \right\} + \left\{ Q \right\} N + \left\{ Y \right\} p \quad (10)$$

где $10,753 = \lg (ek'/h)$.

В следующем цикле МЛРА получают нулевые приближения энтальпийных параметров:

$$E + 2,3 RT (10,753 + \lg T + \lg n - \lg A + F_{\text{выч}} / 2,3 R) - RT + \Delta H_{X_1X_2X_3CCX_4X_5X_6}^\circ - \sum_i \Delta H_{X_i}^\circ = \left\{ 2 \Delta H_{CH_3}^\ddagger \right\} + \left\{ \varphi_c \right\} \sum_i \varphi_{X_i} \quad (11)$$

где $F_{\text{выч}} = 2 \Delta S_{CH_3}^\ddagger + QN + Yp$ — вычисленные значения энтропии активации исходя из нулевых приближений энтропийных параметров. Затем можно вычислить первые приближения энтропийных параметров:

$$2,3 R \left[\lg A - \lg n - 10,753 - \lg T + (F_{\text{выч}} + \sum_i \Delta H_{X_i}^\circ - \Delta H_{X_1X_2X_3CCX_4X_5X_6}^\circ + RT - E) / 2,3 RT \right] = \left\{ 2 \Delta S_{CH_3}^\ddagger \right\} + \left\{ Q \right\} N + \left\{ Y \right\} p \quad (12)$$

где $F_{\text{выч}} = 2 \Delta H_{CH_3}^\ddagger + \varphi_c \cdot \sum_i \varphi_{X_i}$ — значения энтальпий активации, вычисленные исходя из нулевых приближений энтальпийных параметров. Решая далее поочередно системы уравнений (II) и (I2), можно получить очередные приближения для энталь-

пийных и энтропийных параметров.

Исходя из литературных значений энергий активации сначала вычисляются нулевые приближения энтальпийных параметров:

$$E - RT + \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4 X_5 X_6}^{\circ} - \sum_1 \Delta H_{X_1}^{\circ} = \left\{ 2 \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} \right\} + \left\{ \varphi_C \right\} \sum_1 \varphi_{X_1} \quad (13)$$

и далее следующие приближения энтропийных и энтальпийных параметров согласно уравнениям (I2) и (II).

Результаты применения описанной итерационной процедуры в рамках ур. (I0)—(I3) и аналогичных уравнений в случае использования энергий взаимодействия $\bar{I}_{X_1 X_2 X_3 C X_4 X_5 X_6}$, отражены в табл. 4. Из последней видно, что нет существенных различий между результатами итерационных процедур А) и Б) (сравни варианты 1) и 2), 4) и 5), 7) и 8) в табл. 4). Последние приводят к несколько более высокой степени точности описания (табл. 4) по сравнению с совместным определением энтальпийных и энтропийных параметров (табл. 2 и 3).

Следует подчеркнуть, что результаты, приведенные в таблицах 2—4, получены исключительно на базе кинетических данных гомолиза и энтальпий образования (энергий взаимодействия) исходных соединений для алканов. Кроме того, можно определить параметры $\Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$, или $\Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$, $\Delta S_{CH_3}^{\ddagger}$, φ_C , или $\varphi_C - \varphi_{CH_3}$, Q и Y прямо из значений ΔH_R^{\ddagger} , или $\Delta \Delta H_R^{\ddagger}$, и ΔS_R^{\ddagger} для алкилов, которые получены путем применения техники МДРА ко всей имеющейся выборке кинетических данных гомолиза^I. В таком случае можно ожидать, что определяемые параметры более точно описывают значения энтальпий образования и энтропий активации для всех замещенных метильных радикалов, а не только алкильных. Уравнение (I) для алкилов сводится, таким образом, к следующей более простой форме, удобной для проверки:

$$\Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger} - \sum_1 \Delta H_{X_1}^{\circ} = \left\{ \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} \right\} + \left\{ \varphi_C \right\} \sum_1 \varphi_{X_1} + \left\{ A_0 \right\} \sum_1 \sum_j \varphi_{X_1} \varphi_{X_j} + \left\{ B_C \right\} \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} \quad (14)$$

В работе¹ приведены значения ΔH_R^\ddagger для восьми алкильных радикалов — $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$. Величина $\Delta\Delta H_R^\ddagger = \Delta H_R^\ddagger - \Delta H_{R-}^0$ имеется еще дополнительно для радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Учитывая относительно высокую точность экспериментальных значений стандартных энтальпий образования алканов $\Delta H_{RH}^0 = \Delta H_{R-}^0$, можно значения $\Delta\Delta H_R^\ddagger$ (пересчитанные в $\Delta H_R^\ddagger = \Delta\Delta H_R^\ddagger + \Delta H_{R-}^0$) также использовать для проверки соблюдения ур. (I4).

Обработка данных для указанных 8(9) алкильных радикалов в координатах ур. (I4) показала, что шкалы $\sum_{i < j} \varphi_{x_i} \varphi_{x_j}$ и $\varphi_{x_1} \varphi_{x_2} \varphi_{x_3}$ исключаются как статистически незначимые во всех вариантах обработки, кроме некоторых изоэнтропийных (см. табл. 5). Однако значения искомых параметров $\Delta H_{\text{CH}_3}^\ddagger$ и φ_C значительно различаются для разных сопоставимых вариантов (например, варианты I) и 2)). Учитывая, что для радикала CH_3 имеется наибольшее число экспериментальных данных, можно величину $\Delta H_{\text{CH}_3}^\ddagger$ принять известной, после чего ур. (I4) записывается следующим образом:

$$\Delta H_{x_1 x_2 x_3 C}^\ddagger - \sum_i \Delta H_{x_i}^0 - \Delta H_{\text{CH}_3}^\ddagger = \left\{ \varphi_C \right\} \sum_i \varphi_{x_i} + \left\{ A_C \right\} \sum_{i < j} \varphi_{x_i} \varphi_{x_j} + \left\{ B_C \right\} \varphi_{x_1} \varphi_{x_2} \varphi_{x_3} \quad (15)$$

Результаты обработки тех же данных, что и в табл. 5, согласно ур. (15), приведены в табл. 6. Противоречие между значениями параметра φ_C для сопоставимых вариантов (I) и 2), 4) и 5)) при этом не исчезает. Поэтому имеет смысл включить в обрабатываемую выборку вместо 8(9) радикалов только радикалы метил, этил, изопропил и трет-бутил, для которых уровни представленности в исходной выборке данных наиболее высоки и можно надеяться, что значения ΔH_R^\ddagger для них наиболее точны. Принимая нулевые значения величин A_C и B_C , можно проверить соблюдение двух нижеследующих уравнений^{2, 4} для упомянутых четырех алкильных радикалов:

$$\Delta H^{\ddagger}_{(CH_3)_n H_3-n C^{\bullet}} - n \Delta H^{\circ}_{CH_4} = \left\{ \Delta H^{\ddagger}_{CH_3^{\bullet}} \right\} + \left\{ \varphi_C \right\} \cdot n \varphi_{CH_3} \quad (16)$$

$$\Delta H^{\ddagger}_{(CH_3)_n H_3-n C^{\bullet}} - n \Delta H^{\circ}_{CH_4} - \Delta H^{\ddagger}_{CH_3^{\bullet}} = \left\{ \varphi_C \right\} \cdot n \varphi_{CH_3} \quad (17)$$

где n — число CH_3 групп.

Результаты такой проверки приведены в табл. 7 и 8. Видно, что для сопоставимых вариантов искомые параметры имеют более устойчивые значения, чем при обработке всех имеющихся данных для алкильных радикалов. Однако следует признать значимым небольшое изменение величины φ_C при переходе от 0 К к 298 К и более значимый эффект при замене итерационной процедуры изозэнтропийной моделью. Точность описания в рамках изозэнтропийной модели несколько выше, чем для величин ΔH^{\ddagger}_R , полученных из итерационной процедуры. Процедура А) имеет минимальное преимущество перед итерационной процедурой Б), с точки зрения величин s_0 и v .

Следовательно, сопоставление результатов обработки при 0 К и 298 К показывает, что эффект температуры на энтальпии образования проявляется главным образом в величинах аддитивных вкладов $\Delta H^{\ddagger}_{CH_3^{\bullet}}$, в то время как параметры взаимодействия φ_C согласуются в пределах погрешностей (см. табл. 7 и 8).

Обработка значений ΔS^{\ddagger}_R согласно ур. (2), с искомыми $\Delta S^{\ddagger}_{CH_3^{\bullet}}$, Q и U для восьми вышеуказанных алкильных радикалов, показала отсутствие корреляции, когда данные для вышеуказанных шести неизозэнтропийных вариантов рассматривались по отдельности. Объединяя в единые выборки исходных данных все значения ΔS^{\ddagger}_R для восьми или четырех (метил, этил, и -пропил и трет-бутил) радикалов, получаются близкие конечные результаты. При этом шкала p (число попарных взаимодействий) исключается как статистически незначимая, а остатальные параметры принимают следующие значения:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\ddagger}_{CH_3^{\bullet}} &= 5,0 \pm 0,2 \text{ энтр. ед.} \\ \varphi_C &= 0,59 \pm 0,08 \text{ энтр. ед.} \end{aligned}$$

Наблюдаемую корреляцию характеризуют нормированное стандартное отклонение $s_o = 0.53$ и стандартное отклонение $s = 0,42$ энтр. ед. Этот результат значительно отличается от приведенного в работе³, где $\Delta S_{CH_3}^\ddagger = 3,2$ энтр. ед. и существенным был еще член Υ_r , пропорциональный числу попарных взаимодействий между заместителями $X \neq H$ в замещенном метиле. Однако следует иметь в виду значительную неопределенность значений энтропии активации ($s_o = 0.53$) и поэтому ниже оба значения энтропийных параметров (Υ , Q) включались в число искоемых.

Исходя из перечисленных результатов, в качестве величин $\Delta H_{CH_3}^\ddagger$ и $\Delta S_{CH_3}^\ddagger$ были выбраны значения соответствующих вариантов из работы¹. В качестве параметров Υ_c отобраны значения из табл. 8:

Вариант	$\Delta H_{CH_3}^\ddagger$, ккал/моль	Υ_c	$\Delta S_{CH_3}^\ddagger$, энтр. ед.
1)	33,9	2,31	5,0
2)	33,7	2,31	4,8
3)	33,9	2,17	-
4)	31,9	2,43	4,9
5)	31,8	2,43	4,8
6)	32,0	2,27	-
7)	34,0	2,32	5,1
8)	34,1	2,33	5,4
9)	33,8	2,21	-

Исходя из ур. (5), принимая нулевые значения параметров A_{C_0} и B_{C_0} и не включая в число искоемых величины $\Delta H_{CH_3}^\ddagger$ ($\Delta \Delta H_{CH_3}^\ddagger$), $\Delta S_{CH_3}^\ddagger$ и Υ_c , получаются следующие два уравнения для учета эффектов заместителей в гомолизе с образованием замещенных метильных радикалов:

$$E + 2,3 RT (\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^\circ - \sum_i \Delta H_{X_i}^\circ + (\Delta S_{X_4}^\ddagger + \Delta S_{CH_3}^\ddagger) T / 10^3 - \Delta H_{X_4}^\ddagger - \Delta H_{CH_3}^\ddagger -$$

$$\begin{aligned}
& - \varphi_C \cdot \sum_i \varphi_{X_i} = \left\{ \alpha^{\pi} G_C^{\pi} \right\} \sum_i G_{X_i}^{\pi} + \left\{ \alpha^{\pi} z_C^{\pi} \right\} \sum_{i < j} G_{X_i}^{\pi} G_{X_j}^{\pi} + \left\{ \psi \right\} N = + \\
& + \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2} \right\} N_{NO_2} - \left\{ Q \right\} N \cdot T/10^3 - \left\{ Y \right\} p \cdot T/10^3 \quad (18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& E + 2,3 RT(\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + I_{X_1 X_2 X_3 C X_4} + \\
& + A_C \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_C \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + (\Delta S_{X_4}^{\pi} + \Delta S_{CH_3}^{\pi}) T/10^3 - \Delta H_{X_4}^{\pi} - \\
& - \Delta H_{CH_3}^{\pi} - (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} = \left\{ \alpha^{\pi} G_C^{\pi} \right\} \sum_i G_{X_i}^{\pi} + \\
& + \left\{ \alpha^{\pi} (z_C^{\pi} - z_C^{\pi}) \right\} \sum_{i < j} G_{X_i}^{\pi} G_{X_j}^{\pi} + \left\{ \psi \right\} N = \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2} \right\} N_{NO_2} - \left\{ Q \right\} N \cdot T/10^3 - \\
& - \left\{ Y \right\} p \cdot T/10^3 \quad (19)
\end{aligned}$$

Результаты статистической обработки данных, согласно ур. (18) для первых шести вариантов (из упомянутых выше девяти) приведены в табл. 9 и 10. Варианты 7)–9) обрабатывались в рамках ур. (19) и соответствующие результаты приведены в табл. II. Из последних видно отсутствие согласия между значениями параметров $\alpha^{\pi} G_C^{\pi}$, $\alpha^{\pi} z_C^{\pi}$ или $\alpha^{\pi} (z_C^{\pi} - z_C^{\pi})$ и ψ_{NO_2} для вариантов 1)–2) (теплоты образования при 0 K), с одной стороны (неустойчивые решения) и для вариантов 3)–9), с другой стороны. При этом для вариантов 1) и 2) параметры $\alpha^{\pi} G_C^{\pi}$ и ψ_{NO_2} получают нулевые значения после исключения значимо отклоняющихся строк. Это следует рассматривать, вероятно, как результат "перекачки" между отдельными шкалами. Значения энтропийных параметров Q и Y остаются неопределенными — в вариантах 4)–6) (теплоты образования при 298 K) оба получают нулевые значения, в вариантах 1)–3) $Y = 0$ и Q отличается от нуля, а в вариантах 7)–9) дело обстоит наоборот.

Имея в виду, что варианты 3), 6) и 9) соответствуют изоэнтропийной модели, логично использовать вместо ур. (18) и (19) следующие два уравнения:

$$\begin{aligned}
& E + 2,3 RT(\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^{\circ} - \\
& - \sum_i \Delta H_{X_i}^{\circ} + \Delta S_{const}^{\pi} \cdot T/10^3 - \Delta H_{X_4}^{\pi} - \Delta H_{CH_3}^{\pi} - \varphi_C \cdot \sum_i \varphi_{X_i} =
\end{aligned}$$

$$= \left\{ \alpha^* \sigma_C^* \right\} \sum_{X_1}^i \sigma_{X_1}^* + \left\{ \alpha^* z_C^* \right\} \sum_{i < j} \sigma_{X_1}^* \sigma_{X_j}^* + \left\{ \psi_- \right\} N_- + \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2} \right\} N_{NO_2} \quad (20)$$

$$E + 2,3 T (\lg n - \lg A + 10,319 + \lg T) + I_{X_1 X_2 X_3 X_4}^{CX} + A_C \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_C \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + \Delta S_{const}^* \cdot T / 10^3 - \Delta \Delta H_{X_4}^* - \Delta \Delta H_{CH_3}^* - (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} = \left\{ \alpha^* \sigma_C^* \right\} \sum_{X_1}^i \sigma_{X_1}^* + \left\{ \alpha^* (z_C^* - z_C^*) \right\} \sum_{i < j} \sigma_{X_1}^* \sigma_{X_j}^* + \left\{ \psi_- \right\} N_- + \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2} \right\} N_{NO_2} \quad (21)$$

Принимая $\Delta S_{const}^* = 9,8$ энтр. ед. (см. работу¹), получены результаты обработки данных согласно ур. (20) и (21), приведенные в табл. 12. Видно, что точность описания и значения параметров в табл. 12 и 9—11 не слишком различаются, а в случае варианта 6) даже совпадают, поскольку обработка в координатах ур. (18) приводит к нулевым значениям энтропийных параметров.

В настоящей работе при обработке данных согласно ур. (5)—(13) и (18)—(21) во всех случаях в качестве абсолютной температуры T использовалось арифметическое среднее нижних и верхних пределов T_{cp} для каждой независимой пары экспериментальных значений $\lg A$ и E . Однако в сообщении³ при интервалах температур менее 150 K использовались два предельных значения $T_{мин}$ и $T_{макс}$, а при более широких интервалах значения через каждые 100 K. При аналогичном подходе получены результаты обработки данных в рамках ур. (18) (табл. 13) и ур. (19) (табл. 14) для вариантов I), 5) и 7)—9). Сопоставление этих результатов с данными в табл. 9—11 показывает, что принципиальных различий не наблюдается. Как значения параметров, так и точность описания при сопоставимости чисел учтенных реакций остаются близкими, если не учитывать чаще наблюдаемых нулевых значений для параметров $\alpha^* \sigma_C^*$, Q и Y при использовании только значений T_{cp} . Энтропийные параметры Q и Y остаются по-прежнему неустойчивыми и неопределенными.

Используя для каждого из шести вариантов (кроме вариантов 3), 6) и 9), которые относятся к изоэнтальпийной модели) свои значения параметров $\Delta H_{CH_3}^\#$ или $\Delta H_{CH_3}^\#$, φ_c и $\Delta S_{CH_3}^\#$ (см. выше), можно вывести уравнения для итерационной процедуры, аналогично ур. (10)–(13) для алканов, с целью определения параметров ур. (18) и (19). Для обработки данных согласно вариантам 1) и 4) следует использовать следующее уравнение (итерация начинается со значений экспериментальных значений энергии активации):

$$E = RT + \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^0 - \sum_i \Delta H_{X_i}^0 - \Delta H_{X_4}^\# - \Delta H_{CH_3}^\# - \varphi_c \cdot \sum_i \varphi_{X_i} = \\ = \left\{ \alpha^* \right\} \sigma_c^* \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^* + \left\{ \alpha^* z_c^* \right\} \cdot \sum_i \sum_{j < i} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \left\{ \psi \right\}_{N=} + \left\{ \psi_{CN} \right\}_{N_{CN}} + \\ + \left\{ \psi_{NO_2} \right\}_{N_{NO_2}} \quad (22)$$

Решая систему ур. (22) при помощи МЛРА, можно получить нулевые приближения энтальпийных параметров (заключены в фигурные скобки). Решение следующей системы ур. (23) приводит к нулевым приближениям энтропийных параметров Q и Y :

$$2,3 R \left[\lg A - \lg n - 10,753 - \lg T + \left(F_{\text{выч}} + \sum_i \Delta H_{X_i}^0 - \right. \right. \\ \left. \left. - \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^0 + RT - E + \Delta H_{X_4}^\# + \Delta H_{CH_3}^\# + \varphi_c \cdot \sum_i \varphi_{X_i} \right) / 2,3 RT \right] - \\ - \Delta S_{X_4}^\# - \Delta S_{CH_3}^\# = \left\{ Q \right\}_N + \left\{ Y \right\}_P \quad (23)$$

$$\text{где } F_{\text{выч}} = \alpha^* \sigma_c^* \cdot \sum_i \sigma_{X_i}^* + \alpha^* z_c^* \cdot \sum_i \sum_{j < i} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \psi_{N=} + \\ + \psi_{CN} N_{CN} + \psi_{NO_2} N_{NO_2},$$

используя в предыдущем цикле МЛРА полученные значения энтальпийных параметров. Далее можно получить уже первые приближения энтальпийных параметров:

$$E + 2,3 RT \left[10,753 + \lg T + \lg n - \lg A + \left(\Delta S_{X_4}^\# + \Delta S_{CH_3}^\# + \right. \right. \\ \left. \left. + F_{\text{выч}} \right) / 2,3 R \right] - RT + \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C X_4}^0 - \sum_i \Delta H_{X_i}^0 - \Delta H_{X_4}^\# -$$

$$\begin{aligned}
& - \Delta H_{CH_3}^\# - \varphi_C \cdot \sum_i \varphi_{X_i} = \left\{ \alpha^* \sigma_C^* \right\} \sum_i \sigma_{X_i}^* + \left\{ \alpha^* z_C^* \right\} \sum_{i < j} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \\
& + \left\{ \psi_{=}\right\} N_{=} + \left\{ \psi_{CN}\right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2}\right\} N_{NO_2} \quad (24)
\end{aligned}$$

где $F_{\text{выч}} = QN + Yp$ при значениях Q и Y из предыдущего цикла МЛРА. Решая далее поочередно системы ур. (23) и (24), можно получить очередные приближения энтропийных и энтальпийных параметров.

В случае вариантов 2) и 5) первой стадией является решение задачи МЛРА согласно следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
& 2,3 R (\lg A - \lg n - 10,753 - \lg T) - \Delta S_{X_4}^\# - \Delta S_{CH_3}^\# = \\
& = \left\{ Q \right\} N + \left\{ Y \right\} p \quad (25)
\end{aligned}$$

Далее следует поочередное решение систем ур. (24) и (23).

Для варианта 8) следует сначала также использовать ур. (25), а следующие приближения и вариант 7) требуют нижеприводимых модификаций ур. (22)–(24):

$$\begin{aligned}
& E - RT + I_{X_1 X_2 X_3 C X_4} + A_C \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_C \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} - \Delta H_{X_4}^\# - \\
& - \Delta H_{CH_3}^\# - (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} = \left\{ \alpha^* \sigma_C^* \right\} \sum_i \sigma_{X_i}^* + \left\{ \alpha^* (z_C^* - \right. \\
& \left. - z_C^*) \right\} \sum_{i < j} \sigma_{X_i}^* \sigma_{X_j}^* + \left\{ \psi_{=}\right\} N_{=} + \left\{ \psi_{CN}\right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2}\right\} N_{NO_2} \quad (26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2,3 R \left[\lg A - \lg n - 10,753 - \lg T + (F_{\text{выч}} - A_C \sum_{i < j} \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} - \right. \\
& - B_C \varphi_{X_1} \varphi_{X_2} \varphi_{X_3} + RT - E + \Delta H_{X_4}^\# + \Delta H_{CH_3}^\# + \\
& \left. + (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} \right) / 2,3 RT \right] - \Delta S_{X_4}^\# - \Delta S_{CH_3}^\# = \left\{ Q \right\} N + \left\{ Y \right\} p \quad (27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{где } F_{\text{выч}} = & \alpha^{\pi} G_C^{\pi} \cdot \sum_i G_{X_1}^{\pi} + \alpha^{\pi} (z_C^{\pi} - z_C^{\pi}) \sum_{i < j} \sum G_{X_1}^{\pi} G_{X_j}^{\pi} + \\
& + \psi_{N_2} = \psi_{CN} N_{CN} + \psi_{NO_2} N_{NO_2} \quad \text{и} \\
& E + 2,3 RT [10,753 + \lg T + \lg n - \lg A + (\Delta S_{X_4}^{\ddagger} + \Delta S_{CH_3}^{\ddagger} + \\
& + F_{\text{выч}})/2,3 R] - RT + I_{X_1 X_2 X_3 CX_4} + A_C \sum \sum_{i < j} \varphi_{X_i X_j} + B_C \varphi_{X_1 X_2 X_3} - \\
& - \Delta \Delta H_{X_4}^{\ddagger} - \Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} - (\varphi_C - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} = \left\{ \alpha^{\pi} G_C^{\pi} \right\} \sum_i G_{X_i}^{\pi} + \\
& + \left\{ \alpha^{\pi} (z_C^{\pi} - z_C^{\pi}) \right\} \sum_{i < j} \sum G_{X_i}^{\pi} G_{X_j}^{\pi} + \left\{ \psi_{N_2} \right\} N_{N_2} + \left\{ \psi_{CN} \right\} N_{CN} + \left\{ \psi_{NO_2} \right\} N_{NO_2} \quad (28)
\end{aligned}$$

где $F_{\text{выч}} = QN + Yp$

При применении вышеописанной итерационной процедуры согласно уравнениям (22)—(28) исключение строк осуществлялось аналогично тому, как это делалось в сообщении¹. Значения нулевых приближений энтальпийных и энтропийных параметров вычислялись после исключения значимо отклоняющихся строк по критерию Стьюдента на уровне риска $t = 0,01$ (соответствует доверительному уровню 0,99), первые приближения на уровне риска $t = 0,02$ и т.д., вплоть до значения $t = 0,05$ для четвертых приближений. Исключенные строки после каждого цикла МЛРА не восстанавливались.

Результаты обработки в рамках ур. (22)—(28) для вариантов 1), 2), 4), 5), 7) и 8) показывают, что энтропийные параметры Q и Y значимы во всех вариантах, имея противоположные по знаку вклады, причем их абсолютные значения уменьшаются в ходе исключения сильно отклоняющихся строк. Энтальпийные параметры для вариантов 5), 7) и 8) имеют более-менее устойчивые значения, однако, для вариантов 1), 2) и 4) наблюдается значительная неустойчивость решения. В качестве иллюстрации применения итерационной процедуры в табл. 15 приведены результаты для варианта 7).

Сопоставление результатов одновременной параметризации энтальпийных и энтропийных вкладов в рамках ур. (18) и (19) (см. табл. 9—11) с полученными выше результатами итерацион-

ной процедуры показывает, что между этими подходами имеются значительные различия. Итерация приводит почти во всех случаях (кроме варианта 7)) к более низким значениям стандартного отклонения s , однако при этом исключается значительно большее число строк и реакций. Так, для вариантов 1), 2) и 4) к концу итерационной процедуры остаются данные лишь для 21--22 реакций из первоначально заданных 66. Для варианта 5) конечная точность описания примерно одинаковая ($s = 1,66$ ккал/моль, 1,88 энтр. ед. и 1,61 ккал/моль, соответственно), но при этом для одновременной параметризации число учтенных реакций больше на три и общее число энтальпийных и энтропийных параметров меньше на два (энтропийные параметры получили нулевые значения). Результат для варианта 7) еще больше свидетельствует в пользу совместной параметризации: при одинаковом числе параметров (5) для конечных результатов итерации $s = 1,28$ ккал/моль (учтено 58 реакций из 109) и $s = 1,21$ энтр. ед. (учтено 49 реакций), а в случае одновременной параметризации $s = 1,14$ ккал/моль при 68 учтенных реакциях (см. табл. II и I5). Следовательно, применение итерационной процедуры с отдельной параметризацией энтальпийных и энтропийных вкладов не приводит к более надежному учету эффектов заместителей в кинетике газофазного гомолиза соединений, содержащих замещенные метильные радикалы.

Возможно, что причиной этого является большая неопределенность (большие значения s_0) зависимости энтропийного вклада от числа неводородных заместителей (N) и от числа попарных взаимодействий (p) между ними. Поэтому сделана попытка учета энтропийного вклада при помощи еще более простой модели. Вместо корреляции энтропии активации от N и p в рамках ур. (23) и (25), вычисляется арифметическое среднее значение энтропии активации $\Delta S_{\text{ср}}^{\ddagger} = \sum \Delta S_{\text{NE}}^{\ddagger}$, суммируя величины $\Delta S_{\text{NE}}^{\ddagger} = \Delta S_{\text{NE}}^{\ddagger} + \Delta S_{\text{NE}}^{\ddagger}$, где $\Delta S_{\text{NE}}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\text{NE}}^{\ddagger}$ получены в работе I, и исключая значимо отклоняющиеся строки согласно критерию Стьюдента. Такая модифицированная итерационная процедура с вычислением $\Delta S_{\text{ср}}^{\ddagger}$ и энтальпийных параметров согласно ур. (24), где $\Delta H_{\text{выч}}^{\ddagger} = \Delta H_{\text{ср}}^{\ddagger}$, проведена для варианта 2). Результаты приведены в табл. I6.

При неплохой конечной точности описания $s_0 = 0,081$, $\alpha = 1,13$ ккал/моль), устойчивости решения и малом числе параметров исключается все же слишком большое число (35 из 66) реакций. Из табл. 16 также видно, что значение $\Delta S_{\text{ср}}^{\ddagger}$ в конце итерации (5,0+1,1 энтр. ед.) значительно отличается от величины 9,8 энтр. ед., принятой для изоэнтропийной модели. Однако выборка, соответствующая табл. 16, состоит только из данных для полифункциональных производных алканов. Включение алканов дает для $\Delta S_{\text{ср}}^{\ddagger}$ значение 8,2+6,4 энтр. ед. для 221 строки, а после исключения значимо отклоняющихся строк по критерию Стьюдента на уровне риска 0,05 $\Delta S_{\text{ср}}^{\ddagger} = 11,0 \pm 2,6$ энтр. ед. для 143 строк. Этот результат не свидетельствует против эффективного среднего значения энтропии активации 9,8 энтр. ед.

Кроме перечисленных выше вариантов, обработке были подвергнуты еще непосредственно величины $\Delta H_{\text{FR}}^{\ddagger}$ и $\Delta \Delta H_{\text{R}}^{\ddagger}$ для замещенных метильных радикалов из работы в рамках приводимых ниже модификаций ур. (1). Для каждого из вариантов 1)–6) были проверены четыре версии коррелируемых величин $F_1 - F_4$:

$$F_1 = \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger} - \sum_i \Delta H_{X_i}^{\circ} = \left\{ \Delta H_{\text{CH}_3}^{\ddagger} \right\} + \left\{ \varphi_{\text{C}} \right\} \sum_i \varphi_{X_i} + \left\{ \alpha^{\ddagger} \sigma_{\text{C}}^{\ddagger} \right\} \sum_i \sigma_{X_i}^{\ddagger} + \left\{ \alpha^{\ddagger} z_{\text{C}}^{\ddagger} \right\} \sum_i \sum_j \sigma_{X_i}^{\ddagger} \sigma_{X_j}^{\ddagger} + \left\{ \psi_{\text{N}} \right\} N_{\text{N}} + \left\{ \psi_{\text{CN}} \right\} N_{\text{CN}} + \left\{ \psi_{\text{NO}_2} \right\} N_{\text{NO}_2} \quad (29)$$

$$F_2 = F_1 - \varphi_{\text{C}} \cdot \sum_i \varphi_{X_i} \quad (30)$$

$$F_3 = F_1 - \Delta H_{\text{CH}_3}^{\ddagger} \quad (31)$$

$$F_4 = F_1 - \Delta H_{\text{CH}_3}^{\ddagger} - \varphi_{\text{C}} \cdot \sum_i \varphi_{X_i} \quad (32)$$

Для вариантов 7)–9):

$$F_5 = \Delta \Delta H_{X_1 X_2 X_3 C}^{\ddagger} + A_{\text{C}} \sum_i \sum_j \varphi_{X_i} \varphi_{X_j} + B_{\text{C}} \varphi_{X_1 X_2 X_3} = \left\{ \Delta \Delta H_{\text{CH}_3}^{\ddagger} \right\} + \left\{ \varphi_{\text{C}} - \varphi_{\text{CH}_3} \right\} \sum_i \varphi_{X_i} + \left\{ \alpha^{\ddagger} \sigma_{\text{C}}^{\ddagger} \right\} \sum_i \sigma_{X_i}^{\ddagger} + \left\{ \alpha^{\ddagger} (z_{\text{C}}^{\ddagger} - z_{\text{C}}^{\ddagger}) \right\} \sum_i \sum_j \sigma_{X_i}^{\ddagger} \sigma_{X_j}^{\ddagger} + \left\{ \psi_{\text{N}} \right\} N_{\text{N}} + \left\{ \psi_{\text{CN}} \right\} N_{\text{CN}} + \left\{ \psi_{\text{NO}_2} \right\} N_{\text{NO}_2} \quad (33)$$

$$F_6 = F_5 - (\varphi_{C^*} - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} \quad (34)$$

$$F_7 = F_5 - \Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} \quad (35)$$

$$F_8 = F_5 - \Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger} - (\varphi_{C^*} - \varphi_{CH_3}) \sum_i \varphi_{X_i} \quad (36)$$

При обработке величин $F_2 - F_4$ и $F_6 - F_8$ в числе определяемых параметров, естественно, отсутствовали φ_{C^*} , $\Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$, $\varphi_{C^*} - \varphi_{CH_3}$ или $\Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$. в зависимости от конкретного вида коррелируемых величин согласно ур. (30)—(32) и (34)—(36). Величины энтропий активации ΔS_R^{\ddagger} . (R^* типа $X_1X_2X_3C^*$), соответствующие значениям ΔH_R^{\ddagger} . и $\Delta \Delta H_R^{\ddagger}$. для вариантов 1), 2), 4), 5), 7) и 8), обработаны согласно еще пяти разным версиям, кроме ур. (2):

$$\Delta S_{X_1X_2X_3C^*}^{\ddagger} = \{\Delta S_{CH_3}^{\ddagger}\} + \{Q\} N \quad (37)$$

$$\Delta S_{X_1X_2X_3C^*}^{\ddagger} = \{\Delta S_{CH_3}^{\ddagger}\} + \{Y\} p \quad (38)$$

$$\Delta S_{X_1X_2X_3C^*}^{\ddagger} - \Delta S_{CH_3}^{\ddagger} = \{Q\} N + \{Y\} p \quad (39)$$

$$\Delta S_{X_1X_2X_3C^*}^{\ddagger} - \Delta S_{CH_3}^{\ddagger} = \{Q\} N \quad (40)$$

$$\Delta S_{X_1X_2X_3C^*}^{\ddagger} - \Delta S_{CH_3}^{\ddagger} = \{Y\} p \quad (41)$$

где $\Delta S_{CH_3}^{\ddagger}$. в левых частях ур. (39)—(41) имеют значения, полученные в работе^I для соответствующих вариантов обработки.

Рассмотрим результаты статистической обработки согласно уравнениям (29)—(36). Когда решались задачи со свободным членом в рамках ур. (29), (30), (33) и (34), значения этого члена в общем отличаются от полученных в работе^I величин $\Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$. и $\Delta \Delta H_{CH_3}^{\ddagger}$. (максимальное отклонение 3 ккал/моль для варианта 5)), однако эти различия не выходят за пределы соответствующих стандартных отклонений. Лишь в случае изознтропийного варианта 9) наблюдается точ-

ное совпадение с соответствующей величиной $\Delta H_{CH_3}^\ddagger = 49,7$ ккал/моль. Этим обосновано применение ур. (31), (32), (35) и (36), где от коррелируемых величин F_1 вычтены значения $\Delta H_{CH_3}^\ddagger$ или $\Delta H_{CH_3}^\ddagger$. Значения φ_c и $\varphi_c - \varphi_{CH_3}$, также в пределах погрешностей, совпадают с вычисленными выше значениями φ_c из данных для алкильных радикалов. Поэтому можно ограничиться рассмотрением результатов статистической обработки коррелируемых величин в рамках ур. (32) и (36), которые представлены в табл. 17—19. Также, как при обработке данных в рамках ур. (18) и (19), в одних вариантах (для итерационной процедуры) получены нулевые значения для параметров α_{GC}^\ddagger и ψ_{NO_2} , а в других (изозентропийных и для параметра α_{GC}^\ddagger также в вариантах 7) и 8)), эти параметры статистически значимы. В приведенных вариантах обработки исключается разное число радикалов, а точность описания повышается по мере роста числа исключенных радикалов. Поэтому сопоставление точности описания можно провести лишь по значениям стандартного отклонения в до исключения значимо отклоняющихся строк (радикалов). Из табл. 17—19 видно, что обработка данных в рамках ур. (36) приводит к более высокой точности описания, по сравнению с ур. (32) и изозентропийная модель предпочтительнее, чем разные варианты итерационной процедуры. В последнем случае, кроме параметров для энтальпий образования радикалов, необходим учет эффектов заместителей для энтропий, обработанных в рамках ур. (2) и (37)—(41). Характерной чертой всех вариантов обработки энтропий замеченных метильных радикалов является большая неопределенность, граничащая с отсутствием корреляции. Результаты для вариантов 7) и 8) приведены в табл. 20. МДРА со свободным членом согласно ур. (2), (37) и (38) привел во всех случаях к значениям свободного члена, сильно отличающимся от соответствующих величин $\Delta S_{CH_3}^\ddagger$ в работе¹. Однако результатом обработки без свободного члена в рамках ур. (39)—(41) является также большая неопределенность энтропийных параметров. Так, значения стандартного отклонения в до исключения сильно отклоняющихся строк одинаковы при использо-

вании ур. (2) и (39) и находятся в пределах 4,8–5,4 энтр.ед.. При этом результаты статистической обработки, согласно ур. (40), для всех шести вариантов и для варианта I) согласно ур. (41), свидетельствуют об отсутствии корреляции. Таким образом, обработка в рамках ур. (2) и (29)–(36) отдает явное преимущество изоэнтропийной модели.

В итоге можно заключить, что параметризация эффектов заместителей для замещенных метильных радикалов в кинетике газофазного гомолиза в рамках вышеприведенных уравнений формального подхода с применением техники МЛРА не приводит к более надежным результатам в случае независимых энтальпий и энтропий активации по сравнению с изоэнтропийной моделью. Кроме того, в рамках приведенных вариантов обработки, нельзя отдать явного предпочтения одному из альтернативных вариантов вычисления значений ΔH_R^\ddagger ($\Delta \Delta H_R^\ddagger$) и соответствующих им ΔS_R^\ddagger , предложенных в работе I). Поэтому, условно рекомендуемыми значениями параметров для замещенных метилов можно считать результаты из табл. I2 в рамках изоэнтропийной модели. Однако в то же время ясно, что в действительности нельзя отрицать вариацию энтропийного вклада в свободной энергии активации газофазного гомолиза³. Дальнейшее усовершенствование учета эффектов заместителей в замещенных метилах в рамках формального подхода состоит, очевидно, в модификации используемых моделей и применении техники нелинейных наименьших квадратов.

Все расчеты проводились на ЭВМ "Норд-100" по программе параметризации, составленной В.А. Пальмом, с некоторой модификацией способов представления исходных данных.

Таблица I

Результаты обработки данных в рамках уравнения (5) для варианта I) (из числа указанных в тексте девяти вариантов)

- t -- уровень риска при исключении строк
 NE -- число независимых уравнений (строк)
 NRN -- число разных реакций (сочетаний X_1, X_2, X_3 и X_4)
 s_0 -- нормированное стандартное отклонение
 s -- стандартное отклонение в ккал/моль

Значение NRN и соответствующее число строк для каждой реакции вычисляется программой МЛРА автоматически только для начальной и конечной выборок строк

Параметры	Все данные			Без алканов			Алканы		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
φ_c	$3.12++0.27$	$3.34++0.12$	$3.08++0.01$	$2.48++0.33$	$2.38++0.12$	$2.34++0.07$	$2.40++0.71$	$3.08++0.06$	$3.08++0.01$
Δ^*_{GC}	$-0.10++0.44$	$-0.41++0.12$	0	$1.39++0.58$	$1.41++0.23$	$1.79++0.13$	-	-	-
Δ^*_{ZC}	$0.65++0.10$	$0.67++0.04$	$0.67++0.01$	$0.47++0.11$	$0.46++0.03$	$0.44++0.02$	-	-	-
Δ_c	$0.07++0.09$	0	0	$0.10++0.10$	0	0	$0.25++0.23$	0	0

Таблица I (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B _C	-0.03+ ±0.03-	0	0	-0.02+ ±0.03-	0	0	0.0002+ ±0.06-	0	0
ψ ₌	-11.1+ ±0.7-	-12.5+ ±0.6-	-12.1+ ±0.2-	-7.8+ ±1.1-	-7.0+ ±0.8-	-4.5+ ±0.5-	-	-	-
ψ _{CN}	-5.8+ ±1.9-	-6.4+ ±1.4-	-7.9+ ±0.3-	-3.5+ ±1.9-	-2.8+ ±1.2-	-2.3+ ±0.6-	-	-	-
ψ _{NO₂}	-5.2+ ±3.1-	-4.7+ ±1.7-	-9.2+ ±0.4-	-4.7+ ±3.1-	0	0	-	-	-
Q	0.19+ ±0.97-	0	0	0.15+ ±1.21-	0	0	-3.22+ ±2.46-	0	0
Y	0.67+ ±0.96-	1.32+ ±0.45-	0	1.42+ ±1.23-	0	0	4.39+ ±2.90-	0	0
ΔH _{CH₃·}	31.0+ ±4.1-	31.4+ ±1.3-	33.9+ ±0.1-	29.5+ ±4.8-	29.1+ ±1.5-	27.7+ ±0.8-	30.6+ ±12.5-	31.2+ ±0.5-	33.95+ ±0.09-
NE	221	215	106	126	118	89	95	94	45
NRN	80		39	66		46	14	14	7
σ _o	0.182	0.158	0.03	0.166	0.129	0.06	0.188	0.179	0.02
s	4.88	4.26	0.87	4.51	3.48	1.69	4.91	4.68	0.69

Таблица 2

Результаты обработки данных для алканов согласно ур. (6) и (8).

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	$\Delta H_{X_1X_2X_3CCX_4X_5X_6}^0$ при 0 К			$\Delta H_{X_1X_2X_3CCX_4X_5X_6}^0$ при 298 К					
	Ур. (6)			Ур. (6)			Ур. (8)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$2 \Delta H_{CH_3}^\ddagger$	$67.0++3.1$	$68.2++0.9$	$70.1++0.6$	$63.5++3.1$	$64.1++1.2$	$66.0++0.7$	$63.5++1.3$	$64.4++0.9$	$66.3++0.6$
γ_C	$2.24++0.20$	$2.13++0.02$	$2.17++0.01$	$2.31++0.20$	$2.36++0.07$	$2.44++0.04$	$2.25++0.03$	$2.23++0.02$	$2.27++0.01$
$2 \Delta S_{CH_3}^\ddagger$	$9.4++1.5$	$9.9++0.8$	$12.3++0.5$	$9.5++1.5$	$9.8++0.8$	$12.3++0.5$	$9.3++1.2$	$9.8++0.8$	$12.3++0.5$
Q	$-0.12++0.74$	0	0	$-0.30++0.74$	0	0	-	-	-
Y	$+0.47++0.37$	0	0	$0.55++0.37$	$0.53++0.26$	$0.71++0.15$	-	-	-
NE	95	90	73	95	90	72	95	90	73
NRN	14		12	14		12	14		12

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
s_o	0.144	0.098	0.051	0.138	0.093	0.044	0.138	0.094	0.049
s	2.68	1.83	1.01	2.67	1.81	0.92	2.68	1.85	1.02

Таблица 3

Результаты обработки данных для алканов согласно ур. (7) и (9).

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	Ур. (7)			Ур. (9)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
$2 \Delta H_{CH_3}^\ddagger$	98.7 \pm 3.1	99.6 \pm 1.2	101.9 \pm 0.7	99.0 \pm 1.3	100.0 \pm 0.9	101.5 \pm 0.5
$\varphi_{CH_3}^\ddagger - \varphi_{CH_3}^\ddagger$	-1.64 \pm 0.20	-1.62 \pm 0.07	-1.55 \pm 0.04	-1.76 \pm 0.03	-1.78 \pm 0.02	-1.74 \pm 0.01
$2 \Delta S_{CH_3}^\ddagger$	9.4 \pm 1.5	9.8 \pm 0.8	12.8 \pm 0.5	9.4 \pm 1.2	9.9 \pm 0.9	12.1 \pm 0.5
Q	-0.18 \pm 0.74	0	0	-	-	-
Y	0.65 \pm 0.37	0.66 \pm 0.26	0.77 \pm 0.14	-	-	-
NE	95	90	71	95	90	71
NRN	14		13	14		13
s_o	0.183	0.119	0.057	0.184	0.123	0.062
s	2.67	1.79	0.89	2.69	1.85	0.97

Таблица 4

Значения энтальпийных и энтропийных параметров, полученные в результате итерационной процедуры в рамках ур. (10)–(13) для алканов.

Приведены результаты для 4-го приближения ($t = 0.05$). Первая строка значений NE , NRN , s_0 и s соответствует энтальпийным параметрам, вторая — энтропийным. Порядковые номера вариантов соответствуют приведенным в тексте девяти вариантам.

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	Варианты					
	1)	2)	4)	5)	7)	8)
$2 \Delta H_{CH_3}^\#$ или $2 \Delta \Delta H_{CH_3}^\#$	68.7+ +0.1	68.3+ +0.1	65.0+ +0.1	64.4+ +0.1	100.5+ +0.1	99.9+ +0.1
$\varphi_{CH_3}^\#$ или $\varphi_{CH_3}^\# - \varphi_{CH_3}^\#$	2.25+ +0.01	2.24+ +0.01	2.36+ +0.01	2.36+ +0.01	-1.66+ +0.01	-1.66+ +0.01
$2 \Delta S_{CH_3}^\#$	11.2+ +0.1	10.5+ +0.1	11.0+ +0.1	10.4+ +0.1	11.4+ +0.4	10.3+ +0.09
Q	0	0	0	0	-0.52+ +0.13	0
Y	0.40+ +0.05	0.42+ +0.04	0.46+ +0.04	0.48+ +0.04	0.90+ +0.12	0.49+ +0.04
NE	63	53	61	56	58	51
	62	67	58	63	58	65
NRN	12	11	12	12	13	11
	12	11	12	12	13	13
s_0	0.043	0.029	0.038	0.030	0.046	0.036
	0.668	0.651	0.566	0.563	0.560	0.562
s	0.87	0.61	0.82	0.64	0.70	0.54
	0.82	0.84	0.73	0.75	0.69	0.76

Таблица 5

Результаты обработки данных в рамках ур. (14) для алкильных радикалов.

Порядковые номера вариантов 1)–9) соответствуют приведенным в тексте.

Обозначения те же, что и в табл. 1.

Параметры	Варианты											
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)*	8)*	9)*	7)**	8)**	9)**
$\Delta H_{CH_3}^\ddagger$	34.6+ ±0.6	32.7+ ±1.2	33.5+ ±0.5	32.6+ ±0.8	31.8+ ±1.5	32.0+ ±0.2	35.0+ ±0.5	35.1+ ±0.5	33.7+ ±0.4	33.2+ ±0.5	33.2+ ±0.5	31.9 ± ±0.5
φ_C	2.18+ ±0.08	2.33+ ±0.16	2.19+ ±0.07	2.26+ ±0.11	2.25+ ±0.20	2.41+ ±0.08	2.21+ ±0.08	2.20+ ±0.07	2.42+ ±0.15	2.30+ ±0.15	2.28+ ±0.08	2.43+ ±0.17
A_C	0	0	0	0	0	-0.08+ ±0.03	0	0	-0.21+ ±0.06	0	0	-0.10+ ±0.02
B_C	0	0	0	0	0	0.03+ ±0.02	0	0	0.11+ ±0.03	0	0	0.04+ ±0.03
NE	8	8	8	8	8	8	9	8	8	9	8	9
s_O	0.11	0.19	0.09	0.13	0.25	0.03	0.10	0.09	0.05	0.10	0.08	0.06
s	0.90	1.64	0.75	1.14	2.17	0.24	0.85	0.75	0.44	0.86	0.73	0.50

* Пересчитанные из величин $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ значения ΔH_R^\ddagger при 0 К.

** То же при 298 К

Таблица 6

Результаты обработки данных в рамках ур. (15) для ад-
кильных радикалов.

Комментарии см. в предыдущей таблице

Параметры	Варианты					
	1)	2)	3)	4)	5)	6)
ρ_c	$\frac{2.27+}{\pm 0.05}$	$\frac{2.19+}{\pm 0.08}$	$\frac{2.13+}{\pm 0.04}$	$\frac{2.34+}{\pm 0.06}$	$\frac{2.25+}{\pm 0.10}$	$\frac{2.41+}{\pm 0.05}$
A_c	0	0	0	0	0	$\frac{-0.08+}{\pm 0.03}$
B_c	0	0	0	0	0	$\frac{0.03+}{\pm 0.01}$
NE	7	7	7	7	7	7
s_o	0.16	0.24	0.12	0.18	0.31	0.04
s	0.99	1.78	0.79	1.21	2.19	0.24

Таблица 7

Результаты обработки данных для метила, этила, изопропила и трет.бутила в рамках ур.(16).
Комментарии см. в табл. 5.

Пара- метры	Варианты											
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)*	8)*	9)*	7)**	8)**	9)**
$\Delta H_{CH_3}^\ddagger$	$34.3+_{-0.7}$	$33.8+_{-0.9}$	$34.2+_{-0.3}$	$32.5+_{-0.8}$	$32.1+_{-0.6}$	$32.3+_{-0.4}$	$34.3+_{-0.7}$	$34.4+_{-0.7}$	$34.3+_{-0.5}$	$32.4+_{-0.7}$	$32.5+_{-0.6}$	$32.3+_{-0.5}$
ρ_c	$2.26+_{-0.10}$	$2.33+_{-0.12}$	$2.14+_{-0.05}$	$2.36+_{-0.11}$	$2.40+_{-0.09}$	$2.23+_{-0.05}$	$2.29+_{-0.10}$	$2.29+_{-0.09}$	$2.16+_{-0.08}$	$2.35+_{-0.09}$	$2.36+_{-0.08}$	$2.23+_{-0.06}$
NE	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
s_o	0.09	0.11	0.04	0.09	0.07	0.04	0.08	0.08	0.07	0.08	0.07	0.06
s	0.88	1.10	0.42	0.98	0.78	0.44	0.85	0.81	0.66	0.82	0.74	0.55

Таблица 8

Результаты обработки данных для этила, изопропила и трет.бутила в рамках ур. (17).

Комментарии см. в табл. 5.

Параметры	Варианты											
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)*	8)*	9)*	7)**	8)**	9)**
φ_n	$\frac{2.31+}{\pm 0.06}$	$\frac{2.31+}{\pm 0.07}$	$\frac{2.17+}{\pm 0.03}$	$\frac{2.43+}{\pm 0.07}$	$\frac{2.43+}{\pm 0.05}$	$\frac{2.27+}{\pm 0.04}$	$\frac{2.32+}{\pm 0.06}$	$\frac{2.33+}{\pm 0.06}$	$\frac{2.21+}{\pm 0.05}$	$\frac{2.38+}{\pm 0.06}$	$\frac{2.39+}{\pm 0.05}$	$\frac{2.27+}{\pm 0.04}$
NE	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
s_o	0.14	0.15	0.07	0.16	0.11	0.08	0.12	0.12	0.12	0.11	0.10	0.10
s	0.96	1.10	0.49	1.10	0.81	0.53	0.89	0.86	0.78	0.84	0.77	0.65

Таблица 9

Результаты обработки данных в рамках ур. (18) для вариантов 1)---3).

Обозначения те же, что и в табл. 1.

Параметры	В а р и а н т ы								
	1)			2)			3)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha^*_{\text{с}} \cdot \beta^*_{\text{с}}$	$0.99++0.18$	$0.24++0.12$	0	$1.00++0.18$	0	0	$1.41++0.19$	$1.47++0.13$	$1.48++0.09$
$\alpha^*_{\text{с}} \cdot \beta^*_{\text{с}}$	$0.56++0.05$	$0.66++0.03$	$0.72++0.01$	$0.56++0.05$	$0.71++0.02$	$0.73++0.01$	$0.52++0.05$	$0.51++0.03$	$0.54++0.02$
$\psi_{\text{с}}$	$-9.5++0.8$	$-11.9++0.6$	$-10.2++0.24$	$-9.5++0.8$	$-11.5++0.4$	$-10.2++0.2$	$-8.6++0.9$	$-10.7++0.6$	$-11.6++0.4$
$\psi_{\text{сн}}$	$-3.7++1.6$	$-5.2++1.0$	$-3.0++0.5$	$-3.7++1.6$	$-4.1++1.1$	$-3.0++0.5$	$-4.6++1.7$	$-7.7++1.0$	$-8.4++0.6$
ψ_{NO_2}	$-3.0++1.8$	0	0	$-2.6++1.8$	0	0	$-4.0++1.9$	$-5.8++1.2$	$-7.3++0.8$
Q	$1.17++0.71$	$-1.70++0.51$	$-0.65++0.11$	$1.19++0.71$	$-1.04++0.21$	$-0.64++0.11$	$0.81++0.74$	$-0.80++0.39$	$-1.12++0.25$
Y	$-0.68++0.70$	$1.33++0.49$	0	$-0.68++0.70$	0	0	$-0.37++0.73$	0	0

Таблица 9 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NE	126	111	78	126	116	79	126	112	89
NRN	66		41	66		42	66		46
σ_0	0.306	0.189	0.094	0.304	0.221	0.094	0.309	0.187	0.113
σ	4.60	2.76	1.34	4.62	3.24	1.34	4.82	2.99	1.83

Таблица 10

Результаты обработки данных в рамках ур. (18).

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	В а р и а н т ы								
	4)			5)			6)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha_{G^*}^*$	$\begin{smallmatrix} 1.04+ \\ \pm 0.19 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.36+ \\ \pm 0.07 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.43+ \\ \pm 0.05 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.04+ \\ \pm 0.19 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.36+ \\ \pm 0.07 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.43+ \\ \pm 0.05 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.47+ \\ \pm 0.20 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.87+ \\ \pm 0.07 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.71+ \\ \pm 0.05 \end{smallmatrix}$
$\alpha_{Z^*}^*$	$\begin{smallmatrix} 0.53+ \\ \pm 0.05 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.48+ \\ \pm 0.03 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.51+ \\ \pm 0.02 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.53+ \\ \pm 0.05 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.48+ \\ \pm 0.03 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.51+ \\ \pm 0.02 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.49+ \\ \pm 0.05 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.43+ \\ \pm 0.03 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.48+ \\ \pm 0.02 \end{smallmatrix}$

Таблица 10 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\psi_{=}$	$\begin{smallmatrix} -9.3+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -10.2+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.8+ \\ \pm 0.2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.3+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -10.2+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.8+ \\ \pm 0.2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.5+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.3+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.1+ \\ \pm 0.2 \end{smallmatrix}$
ψ_{CN}	$\begin{smallmatrix} -3.9+ \\ \pm 1.7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -6.8+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.3+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.9+ \\ \pm 1.7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -6.8+ \\ \pm 0.8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.0+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.7+ \\ \pm 1.8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.3+ \\ \pm 0.8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.1+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$
ψ_{NO_2}	$\begin{smallmatrix} -4.3+ \\ \pm 1.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -6.9+ \\ \pm 1.1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.7+ \\ \pm 0.7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.0+ \\ \pm 1.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -6.6+ \\ \pm 1.0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.4+ \\ \pm 0.7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.0+ \\ \pm 2.0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.7+ \\ \pm 1.1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.01 \\ \pm 0.7 \end{smallmatrix}$
Q	$\begin{smallmatrix} 0.94+ \\ \pm 0.74 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} 0.96+ \\ \pm 0.74 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} 0.51+ \\ \pm 0.77 \end{smallmatrix}$	0	0
Y	$\begin{smallmatrix} -0.20+ \\ \pm 0.74 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} -0.20+ \\ \pm 0.74 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} 0.11+ \\ \pm 0.76 \end{smallmatrix}$	0	0
NE	126	110	86	126	108	87	126	108	82
NRN	66		46	66		47	66		43
s_o	0.338	0.187	0.117	0.337	0.175	0.119	0.335	0.171	0.106
s	4.85	2.72	1.64	4.86	2.57	1.66	5.04	2.65	1.51

Результаты обработки данных в рамках ур. (19).
Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	В а р и а н т ы								
	7)			8)			9)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha_{\text{с.}}^*$	$\begin{smallmatrix} 1.29+ \\ \pm 0.15 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.44+ \\ \pm 0.08 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.45+ \\ \pm 0.04 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.29+ \\ \pm 0.14 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.45+ \\ \pm 0.08 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.49+ \\ \pm 0.04 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.54+ \\ \pm 0.15 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.40+ \\ \pm 0.09 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.44+ \\ \pm 0.04 \end{smallmatrix}$
$\alpha^*(z_{\text{с.}}^* - z_{\text{с.}}^*)$	$\begin{smallmatrix} 0.008+ \\ \pm 0.044 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} 0.006+ \\ \pm 0.044 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} -0.020+ \\ \pm 0.045 \end{smallmatrix}$	0	0
$\psi_{\text{с.}}$	$\begin{smallmatrix} -8.4+ \\ \pm 0.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.7+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.1+ \\ \pm 0.1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.6+ \\ \pm 0.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.6+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.9+ \\ \pm 0.1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.8+ \\ \pm 0.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.7+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.2+ \\ \pm 0.2 \end{smallmatrix}$
ψ_{CN}	$\begin{smallmatrix} -4.1+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.1+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.9+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.1+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.1+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.9+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.5+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.2+ \\ \pm 1.0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.9+ \\ \pm 0.4 \end{smallmatrix}$
ψ_{NO_2}	$\begin{smallmatrix} -2.6+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.6+ \\ \pm 0.8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.4+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -1.8+ \\ \pm 1.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -2.9+ \\ \pm 0.8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.1+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.1+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.4+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.8+ \\ \pm 0.4 \end{smallmatrix}$
q	$\begin{smallmatrix} 1.17+ \\ \pm 0.48 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} 1.06+ \\ \pm 0.47 \end{smallmatrix}$	0	0	$\begin{smallmatrix} 0.88+ \\ \pm 0.49 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -0.80+ \\ \pm 0.36 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -0.56+ \\ \pm 0.15 \end{smallmatrix}$
y	$\begin{smallmatrix} -0.58+ \\ \pm 0.55 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.89+ \\ \pm 0.21 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.78+ \\ \pm 0.11 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -0.47+ \\ \pm 0.54 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.89+ \\ \pm 0.21 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.81+ \\ \pm 0.11 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -0.44+ \\ \pm 0.56 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 1.34+ \\ \pm 0.41 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.99+ \\ \pm 0.17 \end{smallmatrix}$

Таблица II (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NE	158	144	99	158	145	103	158	146	86
NRN	109		68	109		71	109		57
s_o	0.427	0.266	0.130	0.413	0.258	0.131	0.429	0.285	0.110
s_s	4.36	2.62	1.14	4.30	2.60	1.20	4.47	2.79	0.92

Таблица 12

Результаты обработки данных в рамках ур. (20) и (21) при $\Delta S_{const}^{\#} = 9.8$ ант. ед.
 Для вариантов 3) и 6) $\gamma = \alpha^{\#} z_c^{\#}$, в варианте 9) $\gamma = \alpha^{\#} (z_c^{\#} - z_c^{\#})$.
 Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	В а р и а н т ы								
	3) (ур. (20))			6) (ур. (20))			9) (ур. (21))		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha^{\#} \sigma_c^{\#}$	$\frac{1.28+}{+0.09}$	$\frac{1.67+}{+0.08}$	$\frac{1.73+}{+0.05}$	$\frac{1.29+}{+0.10}$	$\frac{1.86+}{+0.07}$	$\frac{1.71+}{+0.05}$	$\frac{1.36+}{+0.09}$	$\frac{1.27+}{+0.06}$	$\frac{1.55+}{+0.03}$
γ	$\frac{0.54+}{+0.05}$	$\frac{0.48+}{+0.03}$	$\frac{0.51+}{+0.02}$	$\frac{0.51+}{+0.05}$	$\frac{0.43+}{+0.03}$	$\frac{0.48+}{+0.02}$	$\frac{0.005+}{+0.04}$	0	0

Таблица 12 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\psi_{\text{—}}$	$\begin{smallmatrix} -9.4+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.8+ \\ \pm 0.4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.9+ \\ \pm 0.2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.0+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -9.3+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.1+ \\ \pm 0.2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.7+ \\ \pm 0.4 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.8+ \\ \pm 0.3 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -8.7+ \\ \pm 0.1 \end{smallmatrix}$
ψ_{CN}	$\begin{smallmatrix} -5.4+ \\ \pm 1.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -6.8+ \\ \pm 1.0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.4+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.2+ \\ \pm 1.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.2+ \\ \pm 0.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.1+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.2+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.8+ \\ \pm 1.0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.8+ \\ \pm 0.5 \end{smallmatrix}$
ψ_{NO_2}	$\begin{smallmatrix} -3.9+ \\ \pm 1.9 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -5.9+ \\ \pm 1.2 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -6.9+ \\ \pm 0.7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.7+ \\ \pm 2.0 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.7+ \\ \pm 1.1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -7.0+ \\ \pm 0.7 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -3.8+ \\ \pm 1.6 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -2.7+ \\ \pm 0.8 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} -4.6+ \\ \pm 0.4 \end{smallmatrix}$
NE	126	113	83	126	109	82	158	146	84
NRN	66		42	66		43	109		55
s_o	0.308	0.195	0.099	0.333	0.176	0.106	0.432	0.296	0.102
s	4.80	3.11	1.54	5.02	2.72	1.51	4.50	2.87	0.93

Таблица 13

Результаты обработки данных в рамках ур. (18), охватывающая весь изученный температурный интервал через каждые 100 К

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	В а р и а н т ы					
	1)			5)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
α_{GC}^{π}	$\frac{1.06+}{+0.11-}$	$\frac{0.27+}{+0.07-}$	$\frac{0.19+}{+0.06-}$	$\frac{1.17+}{+0.12-}$	$\frac{1.37+}{+0.06-}$	$\frac{1.46+}{+0.06-}$
$\alpha_{z_c}^{\pi}$	$\frac{0.56+}{+0.03-}$	$\frac{0.67+}{+0.02-}$	$\frac{0.69+}{+0.01-}$	$\frac{0.52+}{+0.03-}$	$\frac{0.50+}{+0.02-}$	$\frac{0.51+}{+0.01-}$
ψ_{Σ}	$\frac{-9.8+}{+0.5-}$	$\frac{-12.1+}{+0.3-}$	$\frac{-11.9+}{+0.2-}$	$\frac{-9.4+}{+0.5-}$	$\frac{-11.7+}{+0.3-}$	$\frac{-11.6+}{+0.2-}$
ψ_{CN}	$\frac{-2.9+}{+1.0-}$	$\frac{-4.8+}{+0.6-}$	$\frac{-4.5+}{+0.4-}$	$\frac{-3.0+}{+1.1-}$	$\frac{-7.9+}{+0.5-}$	$\frac{-8.5+}{+0.4-}$
ψ_{NO_2}	$\frac{-3.1+}{+1.3-}$	0	0	$\frac{-4.3+}{+1.4-}$	$\frac{-7.2+}{+0.6-}$	$\frac{-8.2+}{+0.5-}$
Q	$\frac{1.34+}{+0.40-}$	$\frac{-1.51+}{+0.26-}$	$\frac{-1.47+}{+0.20-}$	$\frac{1.28+}{+0.43-}$	$\frac{-1.11+}{+0.24-}$	$\frac{-1.15+}{+0.19-}$
Y	$\frac{-0.50+}{+0.41-}$	$\frac{1.17+}{+0.26-}$	$\frac{1.07+}{+0.19-}$	$\frac{-0.04+}{+0.44-}$	$\frac{1.02+}{+0.25-}$	$\frac{0.86+}{+0.20-}$
NE	344	295	254	344	284	248
NRN	66		49	66		47
s_o	0.300	0.173	0.127	0.338	0.151	0.118
s	4.54	2.50	1.81	4.93	2.26	1.71

Таблица 14

Результаты обработки данных в рамках ур. (19), охватывая весь изученный температурный интервал через каждые 100 К

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	В а р и а н т ы								
	7)			8)			9)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha^* G^*$	$1.32^+_{\pm 0.09}$	$1.37^+_{\pm 0.05}$	$1.45^+_{\pm 0.02}$	$1.33^+_{\pm 0.09}$	$1.41^+_{\pm 0.05}$	$1.52^+_{\pm 0.02}$	$1.54^+_{\pm 0.09}$	$1.39^+_{\pm 0.05}$	$1.45^+_{\pm 0.03}$
$\alpha^*(z_C^* - z_C^*)$	$0.007^+_{\pm 0.029}$	0	0	$0.006^+_{\pm 0.028}$	0	0	$-0.014^+_{\pm 0.028}$	0	0
ψ	$-8.8^+_{\pm 0.4}$	$-10.4^+_{\pm 0.2}$	$-8.9^+_{\pm 0.1}$	$-8.9^+_{\pm 0.4}$	$-10.1^+_{\pm 0.2}$	$-8.3^+_{\pm 0.1}$	$-8.1^+_{\pm 0.4}$	$-9.9^+_{\pm 0.2}$	$-8.9^+_{\pm 0.1}$
ψ_{CN}	$-3.7^+_{\pm 1.0}$	$-5.1^+_{\pm 0.5}$	$-4.5^+_{\pm 0.3}$	$-3.7^+_{\pm 1.0}$	$-5.0^+_{\pm 0.6}$	$-5.1^+_{\pm 0.3}$	$-4.1^+_{\pm 1.0}$	$-4.9^+_{\pm 0.6}$	$-4.7^+_{\pm 0.3}$
ψ_{NO_2}	$-2.7^+_{\pm 1.1}$	$-2.9^+_{\pm 0.5}$	0	$-2.0^+_{\pm 1.1}$	$-2.6^+_{\pm 0.5}$	$-3.0^+_{\pm 0.3}$	$-4.1^+_{\pm 1.1}$	$-3.3^+_{\pm 0.5}$	$-3.6^+_{\pm 0.3}$
Q	$1.18^+_{\pm 0.28}$	$-0.49^+_{\pm 0.17}$	0	$1.06^+_{\pm 0.28}$	$-0.43^+_{\pm 0.18}$	$0.33^+_{\pm 0.09}$	$0.80^+_{\pm 0.28}$	$-0.75^+_{\pm 0.19}$	$-0.36^+_{\pm 0.10}$

Таблица I4 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Y	-0.47+ +0.32	1.33+ +0.20	0.82+ +0.06	-0.34+ +0.32	1.30+ +0.21	0.52+ +0.10	-0.25+ +0.32	1.28+ +0.22	0.76+ +0.11
NE	431	382	246	431	390	253	431	391	253
NRN	109		63	109		65	109		67
s ₀	0.421	0.239	0.119	0.410	0.246	0.117	0.411	0.263	0.131
s	4.36	2.36	0.99	4.31	2.49	1.02	4.30	2.61	1.08

Таблица I5

Значения энтальпийных и энтропийных параметров итерационной процедуры согласно
ур. (26)—(28) для варианта 7)

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	Нулевое приближение				Четвертое приближение				
	до искл. строк	t=0.001	t=0.01	t=0.001	t=0.01	t=0.01	t=0.05	t=0.01	t=0.05
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\alpha^* G_c^*$	$\begin{matrix} 1.26+ \\ +0.11 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1.24+ \\ +0.07 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1.25+ \\ +0.06 \end{matrix}$	-	-	$\begin{matrix} 1.14+ \\ +0.03 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1.13+ \\ +0.03 \end{matrix}$	-	-
$\alpha^* (z_c^* - z_c^*)$	$\begin{matrix} 0.005+ \\ +0.051 \end{matrix}$	0	0	-	-	0	0	-	-

Таблица 15 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ψ_{Σ}	$-12.2++0.5$	$-12.8++0.4$	$-12.8++0.4$	-	-	$-11.4++0.2$	$-10.8++0.2$	-	-
ψ_{CN}	$-10.7++1.9$	$-10.6++1.7$	$-10.6++1.6$	-	-	$-5.9++0.6$	$-5.9++0.5$	-	-
ψ_{NO_2}	$-6.9++1.9$	0	0	-	-	0	0	-	-
Q	-	-	-	$-2.39++0.39$	$-2.23++0.29$	-	-	$-1.38++0.16$	$-1.31++0.11$
Y	-	-	-	$3.62++0.54$	$3.11++0.40$	-	-	$2.12++0.23$	$1.83++0.18$
NE	158	156	154	152	138	99	87	87	76
NRN	109		105		91		58	58	49
s_0	0.426	0.369	0.360	0.884	0.857	0.165	0.137	0.766	0.821
\bar{s}	5.35	4.65	4.42	5.33	3.88	1.58	1.28	1.61	1.21

Таблица 16

Значения средней энтропии активации $\Delta S_{\text{cp}}^{\#} = [\sum (\Delta S_{X_1 X_2 X_3 C}^{\#} + \Delta S_{X_4}^{\#})] / NE$ и энтальпийных параметров итерационной процедуры согласно ур. (24), где $F_{\text{выч}} = \Delta S_{\text{cp}}^{\#}$, для варианта 2).

Обозначения те же, что и в табл. I.

Параметры	Приближение						
	0		1		2	3	4
	до искл. строк	t=0.001	t=0.01	t=0.02	t=0.03	t=0.04	t=0.05
$\Delta S_{\text{cp}}^{\#}$	6.3+ +6.7	6.3+ +6.7	6.3+ +6.7	5.5+ +3.9	6.0+ +3.1	5.0+ +1.3	5.0+ +1.1
NE	126	126	126	107	97	62	58
NRN	66	66	66	55	49	32	31
$\alpha^{\#} G_{\text{C}}^{\#}$	1.34+ +0.09	1.31+ +0.09	1.34+ +0.08	1.22+ +0.07	1.17+ +0.08	1.25+ +0.07	1.24+ +0.07
$\alpha^{\#} Z_{\text{C}}^{\#}$	0.51+ +0.05	0.48+ +0.03	0.47+ +0.03	0.52+ +0.02	0.53+ +0.03	0.52+ +0.02	0.52+ +0.02
$\psi_{=}$	-6.1+ +0.5	-6.1+ +0.5	-6.0+ +0.5	-5.3+ +0.3	-4.7+ +0.3	-5.0+ +0.2	-5.1+ +0.2
ψ_{CN}	-1.5+ +1.4	0	0	0	0	0	0
ψ_{NO_2}	-2.1+ +1.8	0	0	0	0	0	0
NE	126	126	123	101	97	60	57
NRN	66	66	63	52	49	31	31
s_{O}	0.321	0.320	0.297	0.197	0.194	0.090	0.081
s_{S}	4.62	4.61	4.28	2.64	2.52	1.22	1.13

Таблица 17

Результаты обработки коррелируемых величин в рамках ур. (32), полученных при помощи итерационной процедуры

Обозначения те же, что и в табл. I, кроме NRN -- число радикалов

Параметры	Вариант 1)			Вариант 2)			Вариант 4)			Вариант 5)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до иск. строк	t=0.01	t=0.05
$\alpha^* G_C^*$	$\frac{1.07+}{\pm 0.25}$	0	0	$\frac{1.01+}{\pm 0.25}$	0	0	$\frac{0.99+}{\pm 0.27}$	$\frac{0.87+}{\pm 0.22}$	0	$\frac{0.97+}{\pm 0.26}$	$\frac{0.89+}{\pm 0.21}$	0
$\alpha^* z_C^*$	$\frac{0.53+}{\pm 0.06}$	$\frac{0.68+}{\pm 0.03}$	$\frac{0.76+}{\pm 0.01}$	$\frac{0.54+}{\pm 0.06}$	$\frac{0.76+}{\pm 0.02}$	$\frac{0.75+}{\pm 0.02}$	$\frac{0.46+}{\pm 0.07}$	$\frac{0.45+}{\pm 0.06}$	$\frac{0.63+}{\pm 0.01}$	$\frac{0.46+}{\pm 0.06}$	$\frac{0.46+}{\pm 0.06}$	$\frac{0.64+}{\pm 0.01}$
ψ	$\frac{-13.6+}{\pm 1.5}$	$\frac{-11.7+}{\pm 1.1}$	$\frac{-12.4+}{\pm 0.4}$	$\frac{-12.8+}{\pm 1.5}$	$\frac{-12.0+}{\pm 1.1}$	$\frac{-11.1+}{\pm 0.8}$	$\frac{-13.4+}{\pm 1.6}$	$\frac{-13.3+}{\pm 1.6}$	$\frac{-12.1+}{\pm 0.4}$	$\frac{-12.8+}{\pm 1.5}$	$\frac{-12.7+}{\pm 1.5}$	$\frac{-12.2+}{\pm 0.5}$
ψ_{CN}	$\frac{-11.0+}{\pm 2.7}$	$\frac{-7.3+}{\pm 1.8}$	$\frac{-7.3+}{\pm 1.8}$	$\frac{-10.6+}{\pm 2.7}$	$\frac{-7.0+}{\pm 1.9}$	$\frac{-7.0+}{\pm 1.4}$	$\frac{-10.9+}{\pm 2.9}$	$\frac{-10.5+}{\pm 2.8}$	$\frac{-7.4+}{\pm 0.6}$	$\frac{-10.6+}{\pm 2.8}$	$\frac{-10.4+}{\pm 2.7}$	$\frac{-7.3+}{\pm 0.7}$
ψ_{NO_2}	$\frac{-1.7+}{\pm 2.3}$	$\frac{3.8+}{\pm 1.3}$	$\frac{1.1+}{\pm 0.5}$	$\frac{-6.5+}{\pm 2.3}$	0	0	$\frac{-1.8+}{\pm 2.4}$	0	0	$\frac{1.3+}{\pm 2.4}$	0	0
NRN	46	43	30	46	42	38	46	46	30	46	46	28
S_O	0.256	0.180	0.06	0.251	0.185	0.137	0.298	0.296	0.074	0.292	0.290	0.078
S	4.42	3.09	0.97	4.36	3.23	2.40	4.70	4.67	1.08	4.60	4.56	1.17

Таблица 18

Результаты обработки коррелируемых величин согласно
ур. (32) в рамках изозэнтропийной модели

Обозначения те же, что и в табл. I, кроме

NRN -- число радикалов.

Параметры	Вариант 3)			Вариант 6)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
$\alpha_{\text{C}}^{\text{H}}$	$\frac{2.11+}{+0.20-}$	$\frac{2.11+}{+0.20-}$	$\frac{2.03+}{+0.16-}$	$\frac{2.08+}{+0.18-}$	$\frac{2.00+}{+0.17-}$	$\frac{1.98+}{+0.14-}$
$\alpha_{\text{C}}^{\text{H}_2\text{C}}$	$\frac{0.42+}{+0.05-}$	$\frac{0.42+}{+0.05-}$	$\frac{0.43+}{+0.04-}$	$\frac{0.35+}{+0.04-}$	$\frac{0.36+}{+0.04-}$	$\frac{0.36+}{+0.03-}$
$\psi_{\text{=}}$	$\frac{-11.7+}{+1.2-}$	$\frac{-11.7+}{+1.2-}$	$\frac{-11.6+}{+0.9-}$	$\frac{-11.4+}{+1.1-}$	$\frac{-11.3+}{+1.0-}$	$\frac{-10.3+}{+0.9-}$
ψ_{CN}	$\frac{-8.6+}{+2.1-}$	$\frac{-8.6+}{+2.1-}$	$\frac{-8.3+}{+1.7-}$	$\frac{-8.5+}{+1.9-}$	$\frac{-8.2+}{+1.8-}$	$\frac{-8.2+}{+1.5-}$
ψ_{NO_2}	$\frac{-8.1+}{+1.8-}$	$\frac{-8.1+}{+1.8-}$	$\frac{-8.3+}{+1.8-}$	$\frac{-7.9+}{+1.6-}$	$\frac{-7.5+}{+1.5-}$	$\frac{-8.1+}{+1.3-}$
NRN	46	46	43	46	45	43
s_{O}	0.206	0.206	0.163	0.209	0.189	0.162
s_{S}	3.45	3.45	2.71	3.17	2.89	2.42

Таблица 19

Результаты обработки коррелируемых величин согласно ур.(36).

Обозначения те же, что и в табл. I, кроме NRN — число радикалов

Параметры	Вариант 7)			Вариант 8)			Вариант 9)		
	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05	до искл. строк	t=0.01	t=0.05
$\alpha^* G^*$	$0.84++0.17$	$1.14++0.06$	$1.37++0.03$	$0.75++0.19$	$1.15++0.07$	$1.29++0.05$	$1.45++0.15$	$1.33++0.11$	$1.32++0.10$
$\alpha^*(z_G^* - z_G^*)$	$0.05++0.04$	0	0	$0.06++0.05$	0	0	$-0.01++0.04$	0	0
ψ	$-12.3++0.9$	$-12.6++0.8$	$-13.0++0.4$	$-13.0++1.0$	$-12.7++0.9$	$-13.6++0.7$	$-10.3++0.8$	$-10.2++0.7$	$-9.8++0.6$
ψ_{CN}	$-11.1++1.9$	$-12.1++1.7$	$-8.5++1.0$	$-10.7++2.1$	$-12.2++1.9$	$-10.4++1.4$	$-5.3++1.7$	$-5.0++1.4$	$-5.0++1.3$
ψ_{NO_2}	$2.0++1.5$	0	0	$2.8++1.7$	0	0	$-4.1++1.4$	$-3.4++1.2$	$-3.3++1.1$
NRN	73	72	48	73	71	57	73	71	68
s_o	0.355	0.341	0.143	0.379	0.363	0.238	0.383	0.333	0.311
s	3.55	3.40	1.44	3.97	3.68	2.36	3.16	2.72	2.51

Таблица 20

Значения энтропийных параметров, полученные согласно ур. (2) и (37)---(41) для вариантов 7) и 8).

Комментарии см. в табл. 17. В скобках указаны значения NRN, s_o и s для исходных выборок до исключения строк

Параметры	Вариант 7)						Вариант 8)					
	Ур.						Ур.					
	(2)	(37)	(38)	(39)	(40)*	(41)	(2)	(37)	(38)	(39)	(40)*	(41)
Q	2.37+ +0.12	1.73+ +0.29	-	-2.46+ +0.57	0.28+ +0.27	-	2.67+ +0.19	3.05+ +0.47	-	-2.64+ +0.59	0.03+ +0.28	-
Y	0	-	1.25+ +0.20	3.45+ +0.65	-	0.96+ +0.20	0	-	1.89+ +0.27	3.58+ +0.67	-	0.87+ +0.22
$\Delta S_{CH_3}^\ddagger$	0	1.39+ +0.61	3.15+ +0.36	-	-	-	0	-0.97+ +1.0	1.98+ +0.52	-	-	-
NRN	55 (89)	58 (89)	57 (89)	83 (89)	89 (89)	72 (89)	78 (89)	79 (89)	70 (89)	82 (89)	89 (89)	73 (89)
s_o	0.723 (0.926)	0.793 (0.922)	0.769 (0.922)	0.853 (0.928)	0.995 (0.995)	0.885 (0.974)	0.810 (0.931)	0.808 (0.927)	0.768 (0.927)	0.859 (0.935)	1.01 (1.01)	0.911 (1.00)
s	1.90 (5.16)	2.05 (5.14)	2.00 (5.14)	4.02 (5.17)	5.55 (5.55)	3.30 (5.43)	3.66 (5.33)	3.74 (5.31)	3.11 (5.31)	4.12 (5.36)	5.80 (5.80)	3.64 (5.73)

* Отсутствие корреляции

Литература

1. Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 23, 143 (1986).
2. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 317 (1983).
3. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 397 (1983).
4. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 147 (1983).
5. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 445 (1981).



КИНЕТИКА ПИРИДИНОЛИЗА АЛКИЛХЛОРФОРМИАТОВ
В АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

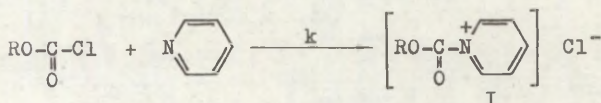
С.И. Орлов, А.Л. Чимишкян, Н.М. Макаревич, Д.Е. Бодров

Московский химико-технологический институт
им. Д.И. Менделеева, Москва, ГСП 125820

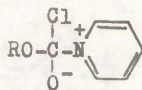
Поступило 10 декабря 1987г.

Исследована кинетика реакции хлорформиатов ROCOCl ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$) с пиридином в спиртах $\text{R}'\text{OH}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$). Найдено, что природа спирта мало влияет на процесс. Строение заместителя в хлорформiate оказывает существенное воздействие на скорость реакции, которое описывается уравнением Тафта. Сделан вывод о протекании процесса по механизму присоединения-отщепления с кинетически значимой стадией образования тетраэдрического интермедиата.

Ацилирование алкилхлорформиатами в присутствии пиридина протекает по механизму нуклеофильного катализа^I. Первой стадией процесса является взаимодействие пиридина с хлорформиатом, которое приводит к образованию ацилпиридиевой соли (АОС) (I).



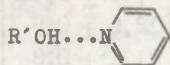
Считают, что образование АОС (I) идет по механизму присоединения-отщепления АЕ через достаточно стабильный тетраэдрический промежуточный продукт (II)^{2,3}.



II

Несмотря на то, что указанная реакция изучалась достаточно широко²⁻⁴, исследование осуществлялось только на примере метилхлорформиата и исключительно в водной среде. В связи с этим представлялось целесообразным изучить количественные закономерности реакции пиридина с рядом алкилхлорформиатов в спиртовых средах. Кинетику реакции исследовали кондуктометрическим методом. Реакция имеет общий второй порядок, первый по каждому из реагентов. Это соответствует данным работ^{3,5}, в которых отмечается необратимость образования АОС в протоактивных средах.

Влияние природы растворителя исследовали на примере метилхлорформиата. Результаты, представленные в табл., показали, что замена одного спирта другим слабо влияет на константу скорости, тогда как в ацетонитриле реакция идет значительно быстрее. Данный факт можно объяснить тем, что в спиртовых средах пиридин в значительной степени связан водородной связью⁶:



Такого рода ассоциация приводит к стабилизации исходного состояния и, следовательно, к увеличению активационного барьера и уменьшению константы скорости при переходе от ацетонитрила к спиртам. Эти данные свидетельствуют о кинетической значимости стадии образования интермедиата (II) при протекании реакции по механизму присоединения-отщепления.

Реакция алкилхлорформиатов с вторичными ароматическими аминами также идет по механизму АЕ⁷. Однако активационные параметры пиридинолиза (табл.) несколько выше в сравнении с соответствующими величинами для реакции этилхлорформиата с N-алкиланилинами в диоксане⁷. По-видимому, это вызвано необ-

Т а б л и ц а
Константы скорости и активационные параметры реакции
алкилхлорформатов $ROCOCl$ с пиридином

Р	Растворитель	T, °C	k, $\frac{л}{моль \cdot с}$	ΔH^\ddagger , $\frac{кДж}{моль}$	$-\Delta S^\ddagger$, $\frac{Дж}{моль \cdot К}$
CH ₃	CH ₃ CN	15	38,0 ± 5,0	-	-
	CH ₃ OH	15	6,32 ± 0,48	36,7 ± 0,8	102 ± 3
		25	11,0 ± 1,0		
		35	17,8 ± 0,9		
		45	29,8 ± 1,0		
	C ₂ H ₅ OH	15	7,82 ± 0,13	35,4 ± 1,4	105 ± 5
		25	14,4 ± 0,2		
		35	24,1 ± 0,5		
		45	33,4 ± 0,5		
	изо-C ₃ H ₇ OH	15	7,30 ± 0,49	39,0 ± 1,6	93 ± 5
		25	12,5 ± 0,5		
		35	21,1 ± 0,3		
		45	39,4 ± 0,2		
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	15	3,36 ± 0,03	31,7 ± 1,0	125 ± 3
		25	5,67 ± 0,08		
		35	8,23 ± 0,10		
		45	13,2 ± 0,2		
изо-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ OH	15	1,37 ± 0,03	36,5 ± 0,9	116 ± 3
		25	2,42 ± 0,15		
		35	4,16 ± 0,54		
		45	6,13 ± 0,10		

ходимостью предварительной десольватации пиридина в случае реакции в спирте. Тем не менее, значения ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger вполне удовлетворительно соответствуют механизму присоединения-отщепления.

Исследование влияния заместителя в алкилхлорформинате осуществляли на примере реакции в этаноле (табл.). Из табл. видно, что с ростом объема заместителя скорость падает. Несмотря на минимальный объем выборки оказалось, что реакционная серия хорошо описывается уравнением Тафта⁸ с $\rho' = 0,866 \pm 0,036$ (рис.). Константы E_s в соответствии с принципом изостерности⁹ брали для серии RCH_2 . Уменьшение скорости с ростом пространственных затруднений также говорит о том, что нуклеофильная атака стадия образования интермедиата (II) входит в число скорость определяющих стадий.

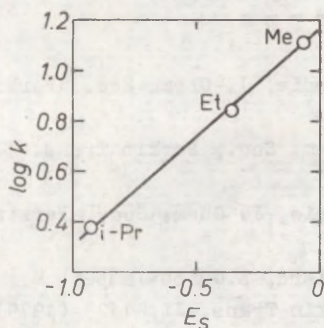


Рис. Зависимость логарифма константы скорости реакции пиридина с хлорформинатами в этаноле при 25°C. $\rho' = 0,987$.

Экспериментальная часть

Алкилхлорформинаты и пиридин очищали многократной фракционной перегонкой. Пиридин предварительно высушивали над щелочью в течение 2 недель. Содержание основного вещества в реагентах, которое определяли титриметрически и методом ГЖХ, составляло не менее 99,5%. Ацетонитрил и спирты абсолютировали по известным методикам¹⁰.

Кинетические измерения осуществляли кондуктометрическим методом¹¹. В полярных растворителях при невысоких концентрациях АОС (I) диссоциированы практически полностью¹². Поэтому

изменение электропроводности раствора прямо пропорционально концентрации образующейся АОС (I). В работе использовали кондуктометр ОК-102/1, сигнал от которого выведен на автоматический потенциометр КСП-4. Начальная концентрация алкилхлорформатов составляла 10^{-3} моль/л, концентрацию пиридина варьировали в пределах 0,02–0,3 моль/л. Константы скорости псевдопервого порядка определяли линейризацией экспериментальных данных в координатах $-\ln(\Lambda_{\infty} - \Lambda_t) - t$ по тангенсу угла наклона. Здесь Λ_{∞} и Λ_t — электропроводности раствора при "бесконечном" времени реакции и в момент времени t соответственно. Расчет осуществляли на ЭВМ СМ-4 методом наименьших квадратов с оптимизацией Λ_{∞} . Для нивелирования влияния сольволиза АОС (I) в расчетах использовали область кинетической кривой со степенью превращения не более 60–65%.

Л и т е р а т у р а

1. P.J.Battye, E.M.Ihsan, R.B.Moodie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 741 (1980).
2. E.A.Castro, R.B.Moodie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 658 (1974).
3. P.M.Bond, E.A.Castro, R.B.Moodie, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 68 (1976).
4. G.Guillot-Epelheit, M.Laloi-Diard, E.Guibe-Jampel, M. Wakselman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1123 (1979).
5. М.С.Грабарник, А.Л.Чимишкян, С.Ю.Бурмистров. В сб.: Нуклеофильные реакции карбонильных соединений, Изд-во СГУ, Саратов, 92 (1985).
6. А.Ф.Пожарский. Теоретические основы химии гетероциклов, Химия, М., 1985.
7. С.И.Орлов, А.Л.Чимишкян, А.С.Лапин, М.С.Грабарник, Ж. орг. химии, 19, 2190 (1983).
8. R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc., 74, 3120 (1952).
9. В.А.Пальм. Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1977.

10. А.Вайсберггер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс. Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
11. С.И.Орлов, А.Л.Чимишкян, М.С.Грабарник, Ж. орг. химии, 19, 2271 (1983).
12. А.К.Шейнман, С.И.Суминов, А.Н.Кост, Успехи химии, 42, 1415 (1973).

УДК 541.12+547.37.52+547.279.52

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ОСНОВНОСТЬ СУЛЬФОНОВ

А.В. Курочкин, Л.В. Шеина, А.В. Попов,

В.П. Орехов, В.С. Кодосницын

Институт химии Башкирского филиала АН СССР, г. Уфа

Поступило 17 декабря 1987 г.

Изучена относительная основность диалкил-, арилал- кил- и циклических сульфонов методом ИК-спектроскопии. Получены парные и множественные корреляции $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ с индукционными, стерическими и гиперконъюгационными константами заместителей. Основность изученных сульфонов определяется индукционным эффектом заместителей.

Сульфоны являются перспективными экстрагентами углеводородов и сероорганических соединений, составляющими препаративных форм биологически активных соединений, компонентами электролитов литиевых химических источников тока. При использовании сульфонов в этих областях их электронодонорная способность играет основную роль. В то же время данные об основности сульфонов ограничены¹.

В связи с этим была оценена основность сульфонов по сдвигу полосы валентных колебаний OH фенола $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$ в растворе CCl_4 для 23 сульфонов, причем для 21 — впервые. Измерения проводили по методике² на спектрофотометре Specord IR-75. Толщина кюветы КВг составляла 3 мм, концентрация фенола в растворе $2+5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, сульфона — около 10^{-2} моль/л. Полученные данные (дисперсия воспроизводимости $0,8 \text{ см}^{-1}$) представлены в таблице в сопоставлении с $\Delta\nu_{\text{PhOH}}$

для соответствующих сульфоксидов и суммами индукционных $\sum \sigma^x$, стерических $\sum E^o$ и гиперконъюгационных констант заместителей $\sum \Delta n$ при SO_2 -группе.

На рис. 1 приведены некоторые типичные спектры изученных растворов. В качестве меры основности В принимали величину смещения максимума наиболее интенсивной полосы поглощения в области $3410-3450 \text{ см}^{-1}$ относительно полосы валентных колебаний свободной OH-группы фенола. В ароматических сульфонах наблюдается еще слабая полоса с максимумом, сдвинутым на $44-49 \text{ см}^{-1}$ относительно пика свободной OH-группы. Близость этих значений к $\Delta \nu_{PhOH}$ алкилзамещенной ароматики ($43-68 \text{ см}^{-1}$) позволяет отнести эту полосу поглощения к водородной связи OH-ароматический радикал сульфона.

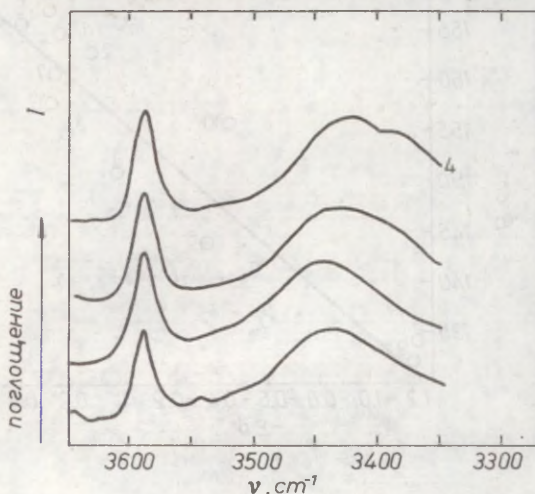


Рис. 1. ИК-спектры растворов смесей фенола и сульфонов в CCl_4 ($C_{PhOH} = 2,3 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$; C сульфонов = $0,9-1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$, $T = 28^\circ C$). 1 — *n*-Толил-*n*-бутилсульфон, 2 — диаллилсульфон, 3 — диэтилсульфон, 4 — диизопропилсульфон.

Для наиболее основных — алифатических и циклических сульфонов характерна асимметрия длинноволновой части полосы, относящейся к закомплексованной OH-группе. Асимметрия увели-

чивается с ростом основности сульфона, увеличением объема радикалов и уменьшением соотношения сульфон:фенол, приводя для диизопропил-, дибутил- и диизобутилсульфона к появлению отдельного пика, смещенного на $190\text{--}210\text{ см}^{-1}$ относительно полосы свободной OH-группы. В сочетании с малой интенсивностью пика это позволяет отнести его, предположительно, к валентным колебаниям OH-группы фенола в трехцентровой водородной связи.

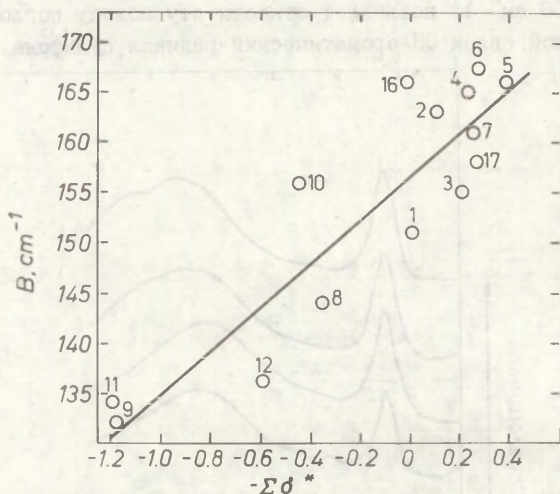


Рис. 2. Зависимости основности сульфонов V от суммы индукционных констант заместителей. Нумерация в соответствии с таблицей.

Основность сульфолана $V = 158\text{ см}^{-1}$ близка к приведенной в работе¹. Величина $V = 164\text{ см}^{-1}$ для 2,4-диметилсульфолана в сопоставлении с другими полученными данными представляется более реальной, чем $V = 181\text{ см}^{-1}$, полученная в¹. Для нефтяных сульфонов, представляющих собой смесь, в осно-

Таблица

Величины основности сульфонов и сульфоксидов
 $B (\Delta \nu_{\text{PhOH}})$ и сумм констант заместителей

	Сульфон	$B, \text{см}^{-1}$		$\Sigma \sigma^*$	$\Sigma \sigma_s^o$	$\Sigma \Delta n$
		сульфон	сульфоксид			
	1	2	3	4	5	6
475	1. Диметил - *	151	350 ⁵	0	0	6
	2. Метилэтил-*	163	362 ³	-0,1	-0,37	5,4
	3. Диэтил-*	155	360 ¹	-0,2	-0,74	4,8
			373 ⁴			
	4. Ди-н-пропил-*	165	378 ⁴	-0,23	-1,12	4,8
	5. Диизопропил-*	166	360 ⁵	-0,38	-1,70	3,6
			382 ⁴			
	6. Ди-н-бутил-*	167	373 ⁵	-0,26	-1,18	4,8
	7. Диизобутил-*	161	392 ⁴	-0,25	-2,26	4,8
	8. Диаллил -	144	-	0,36	-	-
	9. Дивинил-*	132	284 ⁴	1,18	0,50	1,8
	10. Винилоктил-	156	-	0,46	-0,28	-
	11. Дифенил-*	134;44**	294 ⁴	1,20	0,50	3,6
	12. Фенилметил-*	137;47**	-	0,60	0,25	4,8

1	2	3	4	5	6
13. п-Толилметил-	I49;47 ^{***}	-	-	-	-
14. п-Толил-н-бутил-	I54;49 ^{***}	-	-	-	-
15. (3-Фенилпропил)метил-	I66;47 ^{***}	-	0,02	-	-
16. ди-п-хлорфенил	I17;46 ^{***} I68 ^{***}	-	-	-	-
17. Сульфолан	I58 I57 ^I	370 ⁵	-0,26	-	-
18. 3-Сульфолан	I37	-	-	-	-
19. 2,4-Диметилсульфолан	I64 I81 ^I	-	-	-	-
20. 2-Гексилсульфолан	I68	-	-	-	-
21. 3-Метоксисульфолан	I48	-	-	-	-
22. Бензотиофена сульфолан	I16	-	-	-	-
23. Нефтяные сульфоланы ср. м.м. 210	I67	-	-	-	-

* использованы в корреляциях I и 2

** координация PhON с ароматическим радикалом сульфолана

*** "Обратный" комплекс фенола⁷

нием, сульфонов моно и диалкилтиацикланов, полученная основность 167 см^{-1} близка к основности индивидуальных сульфонов.

В соответствии с индукционными свойствами заместителей наименьшую основность имеют сульфоны с электроакцепторными, непредельными и ароматическими заместителями. Эта зависимость (рис. 2) может быть аппроксимирована уравнением:

$$B = 156,5 - 21,67 \sum \sigma^* \quad (1)$$

$$n = 10; \quad R = 0,947; \quad S_B = 4,5$$

Включение в корреляцию стерических и гиперконъюгационных констант позволяет улучшить описание основности:

$$B = 161,9 - 21,90 \sum \sigma^* - 1,086 \sum E_S^0 - 1,344 \sum \Delta n$$

$$n = 10; \quad R = 0,955; \quad S_B = 4,1 \quad (2)$$

Сопоставление с корреляционным уравнением, полученным⁴ для сульфоксидов:

$$B = 346 - 62,2 \sum \sigma^* - 3,7 \sum E_S^0 + 2,7 \sum \Delta n \quad (3)$$

$$n = 22; \quad R = 0,98; \quad S_B = 6,2$$

показывает примерно в три раза более слабое влияние индукционных и стерических свойств заместителей на основность сульфонов. Учитывая меньшее стандартное отклонение для сульфонов, более слабую корреляцию B и $\sum \sigma^*$ следует связать, по-видимому, с незначительным вкладом ЭДА-взаимодействий для сульфонов в свободную энергию Гиббса процесса комплексообразования с фенолом по сравнению с сульфоксидами.

Литература

1. И.А. Коппель, А.И. Паю. Реакц. способн. орган. соедин., 39, 121 (1974).
2. И.А. Коппель, А.И. Паю, В.О. Пихл. Реакц. способн. орган. соедин., 38, 921 (1973).
3. P. Ruostezuo and J. Karjalainen, Acta Chem. Scand., A36, 273 (1982).
4. Ю.Л. Фролов, Л.М. Синеговская, Н.К. Гусарова, В.В. Кейно, Г.Г. Ефремова, С.В. Амосова, Б.А. Трофимов. Реакц. способн. орган. соедин., 46, 297 (1976).
5. T. Grunstad, Spectrochim. Acta, 19, 829 (1963).

6. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд-во Ростовского ун-та, с. 312--316, 1966.
7. М.Г. Воронков, А.Я. Дейч. Теор. и эксп. химия, I, 663 (1965).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ И ИОННЫХ ПАР
6,8-ДИНИТРО-1,4-ДИОКСАСПИРО[4,5]ДЕКА-6,9-
ДИЕНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.

И.В.Шахкельдян, А.И.Глаз, С.С.Гитис

Тульский государственный педагогический
институт имени Д.Н.Толстого

Поступило 11 января 1988 г.

Исследованы спектры поглощения 6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диенатов щелочных металлов в растворителях, существенно отличающихся по полярности, а также кинетика раскрытия спироцикла указанных аддуктов.

Показано, что спироциклические б-комплексы находятся в растворе в виде различного типа ионных пар и свободных ионов, концентрация которых зависит от полярности растворителя. Ионные пары спироаддуктов являются более реакционноспособными, чем свободные ионы.

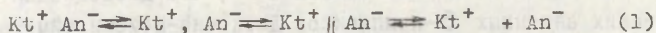
Ранее нами было показано ^I, что диссоциация классических анионных б-комплексов Джексона-Мейзенгеймера, имеющих строение солей хинолонитроокислот, в значительной степени зависит от полярности растворителей. Вследствие этого характерные для данных аддуктов реакции разложения в средах с различной диэлектрической проницаемостью осложняются существованием различных форм реагирующих частиц, каждая из которых вступает в реакцию с присущей ей скоростью и стерео-

специфичностью.

Однако, для спироциклических комплексов такая зависимость до настоящего времени не изучена. Поэтому в данной работе исследованы спектры поглощения растворов 6,8-динитро-1,4-диоксаспиро[4,5]дека-6,9-диенатов щелочных металлов в таких растворителях как диметилсульфоксид (ДМСО), тетрагидрофуран (ТГФ), в бинарных смесях ДМСО-ТГФ, ДМСО-бензол, ДМСО-диоксан, существенно отличающихся своей полярностью. В ряде подобных систем изучена также кинетика раскрытия спироцикла динитроспирокомплексов.

Сравнение спектральных характеристик исследованных соединений в среде с высоким значением диэлектрической проницаемости (в ДМСО) показало, что в этом случае практически не наблюдается смещения максимума поглощения при переходе от литиевой соли к цезиевой. Это свидетельствует о том, что указанные аддукты в данном растворителе находятся, в основном, в виде свободных ионов. Однако, возможно наличие и сольватно-разделенных ионных пар, спектральные характеристики которых практически не отличаются от спектров поглощения свободных ионов ².

В малополярном тетрагидрофуране положение максимума полосы поглощения меняется симбатно увеличению радиуса катиона. Это, вероятно, можно объяснить тем, что способность к сольватации тетрагидрофураном уменьшается в этом направлении. Сравнительно небольшой ион натрия сольватирован в значительной степени, в то время как более объемный ион цезия сольватирован слабо, что и приводит к смещению равновесия I в сторону образования контактных и сольватно-разделенных ионных пар, отличающихся по спектральным характеристикам:



где $Kt^+ An^-$ - недиссоциированные молекулы; Kt^+, An^- - контактные ионные пары; $Kt^+ || An^-$ - сольватно-разделенные ионные пары; Kt^+ и An^- - свободные ионы.

Добавление малополярных растворителей - ТГФ, диоксана и бензола - к диметилсульфоксиду во всех случаях приводит к постепенному смещению максимума поглощения в более длинноволновую область (табл. I). Небольшая величина этих изменений при значительном возрастании концентрации малополярного растворителя, по всей вероятности, указывает на то, что в растворе наблюдается образование в большей степени сольватно-разделенных ионных пар.

Таблица I

Спектральные характеристики динитроспирокомплекса в бинарных смесях.

Бинарные смеси	$\lambda, \text{нм}$	C, об. % ДМСО	100	90	80	70	60	50	40	20	10
ДМСО-бензол	λ_I		502	500	500	499	499	498	497	496	496
ДМСО-диоксан	λ_I		502	500	499	498	497	497	496	495	492
ДМСО-ТГФ	λ_I		500	500	499	498	497	496	494	492	490

Вследствие того, что свободные ионы и ионные пары различного строения значительно отличаются по своей реакционной способности ³, нами изучена кинетика разложения динитроспироаддукта, содержащего различные катионы, в ДМСО, ТГФ, а также в бинарных смесях.

Известно ⁴, что ДМСО в значительной степени способствует образованию свободных ионов, а не сольватно-разделенных ионных пар. Следовательно, скорость разложения динитроспирокомплекса в диметилсульфоксиде не должна зависеть от природы катиона. Действительно, данные таблицы 2 указывают на то, что константы скорости разложения всех исследуемых комплексов близки между собой. Исключение составляет литиевый комплекс, константа скорости разложения которого практически на порядок выше по сравнению со всеми остальными комплексами. На наш взгляд, это можно объяснить довольно сильной внешней сольватацией ионной пары, обусловленной высокой плотностью

заряда катиона лития, что стабилизирует ее, затрудняя диссоциацию.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции разложения
динитроспирокомплекса.

Растворитель	k, c^{-1}	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
ДМСО	$k \cdot 10^4$	24,12± ±1,45	3,45± ±0,19	3,20± ±0,20	3,07± ±0,21	3,84± ±0,18
ТГФ	$k \cdot 10^3$	— *	67,3± ±4,17	31,2± ±1,81	10,3± ±0,46	7,62± 0,53

* Для литиевого комплекса в ТГФ не удается зафиксировать во времени процесс разложения из-за высокой его скорости.

Разложение динитроспирокомплекса в ТГФ происходит с гораздо большей скоростью, чем в ДМСО и при этом прослеживается четкая зависимость константы скорости разложения от природы катиона исследуемых комплексов (табл. 2). Полученные данные указывают на то, что ионные пары последних являются более реакционноспособными частицами, чем свободные ионы. Этим же объясняется аномальное поведение литиевого комплекса в ДМСО. Подтверждением данного вывода является влияние дибензо-18-краун-6-эфира, связывающего катионы натрия и разрушающего, таким образом, ионные пары⁵, в присутствии которого наблюдается снижение константы скорости разложения более, чем в три раза. Уменьшение k в ряду от натриевого аддукта к цезиевому указывает на большую активность сольватно-разделенных ионных пар в сравнении с контактными.

Изучение кинетики разложения динитроспирокомплекса в бинарных смесях ДМСО-ТГФ также указывает на большую реакционную способность ионных пар (табл. 3). Из этой таблицы видно, что добавление в систему полярного растворителя при-

водит к увеличению числа свободных ионов, которые являются менее реакционноспособными, чем ионные пары, что и вызывает снижение скорости реакции разложения спирокомплекса при увеличении концентрации ДМСО в бинарной смеси.

Таблица 3

Кинетические параметры реакции разложения динитро-спирокомплекса в бинарных смесях ДМСО-ТГФ.

$k, c^{-1} \cdot 10^3$ \ C, об.% ДМСО	100	40	20	10	0
$k \cdot 10^3$	0,3847	8,437	11,737	18,757	31,247
	70,027	0,045	70,84	71,22	72,12

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что спироциклические б-комплексы находятся в растворе в виде различного типа ионных пар и свободных ионов, концентрация которых зависит от полярности растворителя.

Установлено, что реакционная способность ионов и ионных частиц спирокомплексов возрастает в ряду: свободные ионы, контактные ионные пары, сольватно-разделенные ионные пары.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследуемые динитроспироциклические комплексы получены по известной методике ⁶. Кинетические измерения проводили в псевдомономолекулярных условиях при существенном избытке протонного компонента. Расчет константы скорости проводили по уравнению первого порядка ⁷. Величины констант скоростей, приведенные в таблицах, являются средними из шести параллельных измерений. Оценку точности кинетических измерений проводили методом математической статистики с коэффициентом надежности 0,95, при этом коэффициент вариации при вычислении констант скоростей реакции не превышал 5-7 %. Используемые растворители очищались способами, описанными в ⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.С.Гитис, А.Н.Каминский, А.И.Глаз, Л.Н.Савинова, Т.В.Голополосова, ДАН СССР, 260, № 2, 365-367 (1981).
2. И.Смид, Успехи химии, 42, 5 (1973).
3. И.П.Белецкая, Успехи химии, 44, 12 (1975).
4. М.Шварц, Ионы и ионные пары в органической химии, М., Мир, 285 (1975).
5. К.Д.Педерсен, Х.К.Френедорф, Успехи химии, 42, 492-510, (1973).
6. И.В.Шахкельдян, С.С.Гитис, А.И.Глаз, Реакц.способн.орг. соед., 24, 1(85) (1987).
7. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре, Курс химической кинетики, М., Высшая школа, 412 (1962).
8. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Д.Риддик, Э.Тунс, Органические растворители, М., ИЛ, 63 (1958).

УДК 531.1:547.835+545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА.

VII. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИДОВ, ПРОИЗВОДНЫХ
ОРТО-ХЛОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В ХЛОРОФОРМЕ

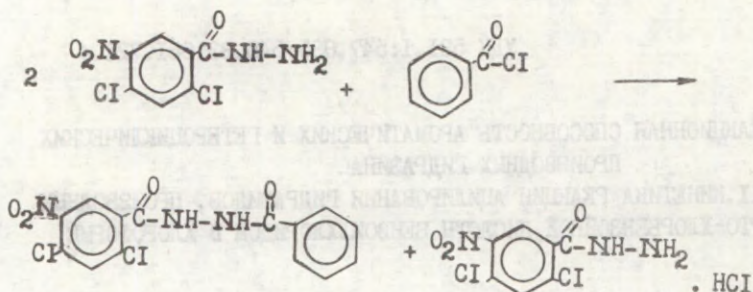
А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Е.Е.Микитенко

Харьковский государственный фармацевтический институт
г.Харьков, СССР

Поступило 23 февраля 1988 г.

Исследована реакция ацилирования гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты бензоилхлоридом в хлороформе в интервале температур 298–318 К, определены бимолекулярные константы скорости реакции. Показана применимость уравнения Аррениуса. Рассчитаны энергия активации и термодинамические параметры активации. Используя экспериментальные и литературные данные, показана применимость уравнения Гаммета к реакции ацилирования гидрази-дов 2-хлорзамещенных бензойных кислот. Определен параметр реакций ρ при различных температурах. Низкие значения ρ объясняются изолирующим влиянием мостиковой $-\text{CO}-\text{NH}-$ группы. Показано, что исследованная реакция синхронна. Предложен возможный механизм реакции ацилирования.

В продолжение работ I,² по исследованию кинетики реакции ацилирования биологически активных гидрази-дов хлор-замещенных ароматических карбоновых кислот в хлороформе изу-чено взаимодействие гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты с бензоилхлоридом в хлороформе при 298, 308, 318, 328 К:



Константы скорости реакции определялись по изменению концентрации нуклеофила во времени. Методика кинетических измерений аналогична применявшейся нами ранее¹. Исследованная реакция имеет первый порядок по нуклеофилу и субстрату, и суммарно является реакцией второго порядка. Это подтверждается:

- а) наличием линейной зависимости между обратной величиной текущей концентрации и временем (рис.1);
- б) постоянством констант скоростей реакции, рассчитанных по формулам:

$$k = \frac{1}{2\beta t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (1)$$

$$k = \frac{\ln \frac{2x + \Delta}{2x} - \ln \frac{2a + \Delta}{2a}}{\Delta \beta t} \quad (2)$$

k - бимолекулярная константа скорости реакции ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$);

a - исходная концентрация бензоилхлорида (М);

x - концентрация бензоилхлорида (М) в момент времени t (сек);

β - поправка, учитывающая изменение концентрации реагентов при объемном расширении хлороформа

от 293 К до температуры опыта ;

Δ - разность начальной концентрации гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты и удвоенной концентрации бензоилхлорида (М).

в) независимостью констант скоростей от разбавления раствора;

г) величиной $n=2$, рассчитанной по формуле ³ :

$$n = 1 + \frac{\lg t_1 - \lg t_2}{\lg a_1 - \lg a_2} \quad (3)$$

где n - порядок реакции;

t_1, t_2 - время (сек) протекания реакции на 50% при начальных концентрациях бензоилхлорида a_1 и a_2 (М).

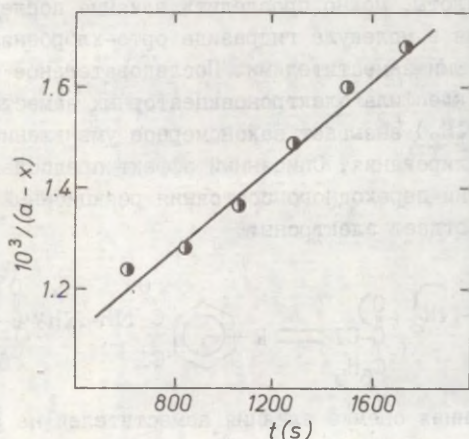


Рис. I. Зависимость обратного значения текущей концентрации бензоилхлорида (моль \cdot л $^{-1}$) от времени t (сек) при ацилировании гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты при 25°C.

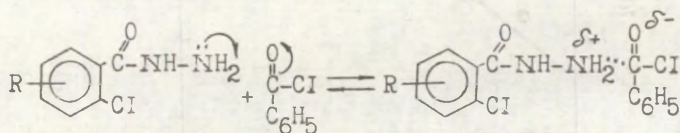
Константы скорости реакции гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты при различных температурах приведены в табл. I.

Таблица I.

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ k ГИДРАЗИДА 2,4-ДИХЛОР-5-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

T, K	k	
	л моль ⁻¹	сек ⁻¹
298	$0,188 \pm 0,014$	
308	$0,274 \pm 0,012$	
318	$0,425 \pm 0,018$	
328	$0,600 \pm 0,023$	

Используя данные величины k , а также полученные нами ранее ^{1,2} значения для гидразидов, производных орто-хлорбензойной кислоты, можно проследить влияние последовательного замещения в молекуле гидразида орто-хлорбензойной кислоты акцепторными заместителями. Последовательное введение в молекулу нуклеофила электроноакцепторных заместителей ($-Cl$, $-NO_2$, SO_2NH_2) вызывает закономерное уменьшение скорости реакции ацилирования. Описанный эффект предполагает, что при образовании переходного состояния реакционный центр нуклеофила отдает электроны:



Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность гидразидов, производных орто-хлорбензойной кислоты, проводилась по уравнению Гаммета:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma \quad (4)$$

Величины σ взяты из литературы. Если в молекуле гидразида имеется несколько заместителей, то берется алгебраичес-

кая сумма 6 констант отдельных заместителей. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2.

ПАРАМЕТРЫ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА ДЛЯ РЕАКЦИИ
АЦИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИДОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ОРТО-
ХЛОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ, БЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В
ХЛОРОФОРМЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

T, K	ρ	$\lg k_0$	n	r	S	
298	-0,427±0,056	-0,316±0,035	6	0,9948	1,76·10 ⁻²	I
308	-0,435±0,072	-0,125±0,041	6	0,9735	4,11·10 ⁻²	
318	-0,405±0,057	0,027±0,028	6	0,9836	2,98·10 ⁻²	
328	-0,413±0,046	0,189±0,023	6	0,9877	2,63·10 ⁻²	
298	-0,464±0,022	-0,290±0,023	5	0,9965	1,25·10 ⁻²	II
308	-0,531±0,046	-0,055±0,034	5	0,9913	2,25·10 ⁻²	
218	-0,463±0,048	0,070±0,038	5	0,9882	2,29·10 ⁻²	
328	-0,452±0,051	0,218±0,041	5	0,9894	2,50·10 ⁻²	

- I - корреляция проверялась для следующих гидразидов, производных орто-хлорбензойной кислоты: 4-Cl; 4-NO₂; 5-SO₂NH₂; 4-Cl, 5-SO₂NH₂; 4-Cl, 5-NO₂ и незамещенное соединение;
- II - корреляция проверялась для тех же соединений, за исключением незамещенного соединения.

Из данных табл. 2 следует, что исследуемая реакционная серия подчиняется уравнению Гаммета с достаточно высокими коэффициентами корреляции. Однако раздельная корреляция для нуклеофилов с электроноакцепторными заместителями вызывает значительное улучшение статистических характеристик. Это подтверждает литературные сведения о раздельной корреляции аналогичных данных для гидразидов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями.⁵ Отрицательная величина ρ подтверждает приведенную ранее схему образования переходного состояния. Чувствительность электронной системы мо-

лекулы нуклеофила к влиянию заместителей, определяемая по абсолютному значению константы реакции ρ , мала. Это объясняется изолирующим влиянием мостиковой группы ($-\text{CONH}-$) в молекуле гидразида⁵. Величина ρ в исследованном интервале температур (298–328 К) практически не меняется с изменением температуры.

Константы скорости реакции ацилирования гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\ln k = 11,1(\pm 0,9) - 31,7 \cdot 10^3 (\pm 824) \cdot \frac{1}{RT} \quad (5)$$

$$n = 4 \quad r = 0,9992 \quad s = 2,51 \cdot 10^{-2}$$

Полученные значения энергии активации ($E_A = 31,7$ кДж/моль) для гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты сопоставлены с E_A для других гидразидов с электроноакцепторными заместителями^{1,2}. Величины E_A в пределах ошибки эксперимента мало меняются с изменением акцепторной способности заместителей.

Термодинамические параметры активации (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) для гидразида 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты рассчитаны по уравнению Эйринга⁶.

$$\ln \frac{k}{T} \cdot \frac{h}{k} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \Delta H^\ddagger \cdot \frac{1}{RT} \quad (6)$$

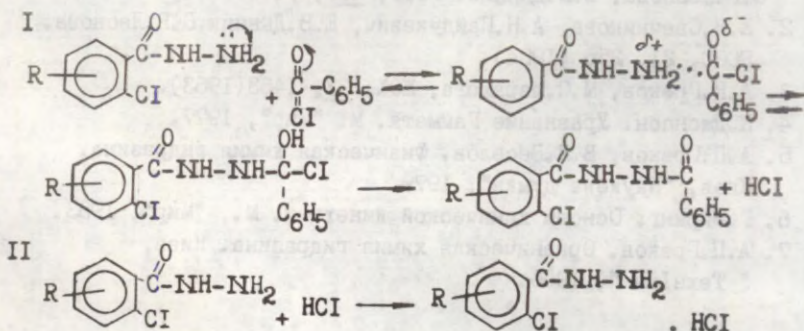
Свободная энергия активации ΔG^\ddagger этого же соединения рассчитана по второму началу термодинамики (табл. 3).

Таблица 3.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ
АЦИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИДА 2,4-ДИХЛОР-5-НИТРОБЕН-
ЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

ΔH^\ddagger	кДж/моль	ΔS^\ddagger	дж/град	T	$-T\Delta S^\ddagger$	ΔG^\ddagger	кДж/моль
					кДж/моль		
n = 4	r = 0,9991	s = 2,64 · 10 ⁻²		298	48,0	77,1	
				308	49,6	78,7	
				318	51,2	80,3	
				328	52,8	81,9	

Высокие отрицательные значения энтропии активации (табл. 3 и наши ранние работы ^{1,2}) дополнительно подтверждают вышеприведенную схему образования переходного состояния с большей симметрией, чем у молекул исходных веществ. Относительно небольшое значение ΔH^\ddagger позволяет предположить синхронность реакции ацилирования, т.е. S_N2 механизм. Влияние электроноакцепторных заместителей в молекуле нуклеофила на термодинамические параметры активации незначительно. Интересно отметить, что энтропийный вклад ($-T\Delta S^\ddagger$) в ΔG^\ddagger значительно больше энтальпийного (ΔH^\ddagger).

Суммируя вышеизложенное, можно предположить следующий механизм изученной реакции:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Очистка и контроль степени чистоты бензоилхлорида и хлороформа описаны ранее ¹. Гидразид 2,4-дихлор-5-нитробензойной кислоты синтезировался по методике ⁷, многократно перекристаллизовывался, определялась температура плавления и сравнивалась с литературными данными. Степень чистоты контролировалась количественным анализом на гидразидную группу. Кинетические измерения. проводились по методике ⁸. Концентрация гидразида определялась потенциометрическим титрованием 0,01 М раствором нитрита натрия на иономере ЭВ-74 с использованием платинового ЭТЛ-ОИМ и хлорсеребряного ЭВЛ-ИМІ электродов. Кинетика реакции ацилирования изучена при температурах 25,35,45,55°C. Опыты проводились в трехкратной повторности, включали 6-8 измерений (полнота превращения 80%). Оценка точности рассчитанных параметров производилась с использованием статистики малых выборок (доверительная вероятность 0,95). Линейные уравнения обрабатывались методом наименьших квадратов на микрокалькуляторе "Электроника МК-52" с использованием стандартных программ ⁹.

Литература.

1. Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич, Е.Я.Левитин, А.А.Кравченко, С.Г.Леонова, Е.В.Дынный. PCOC, 21, 84 (1984).
2. Е.Н.Свечникова, А.Н.Гайдукевич, Е.В.Дынный, С.Г.Леонова. PCOC, 21, 255 (1984).
3. А.П.Греков, М.С.Марахова, ЖОХ, 33, 1463 (1963).
4. К.Джонсон. Уравнение Гаммета. М. "Мир", 1977.
5. А.П.Греков, В.Я.Веселов. Физическая химия гидразина. Киев, "Наукова думка", 1979.
6. Г.Эйринг. Основы химической кинетики. М., "Мир", 1983.
7. А.П.Греков. Органическая химия гидразина. Киев, "Техніка", 1966.

8. А.П.Греков, И.С.Соловьева. Укр. хим. ж., 27, 251(1961)

9. Я.К.Трохименко. Программирование микрокалькуляторов

"Электроника МК-52" и "Электроника МК-61", Киев,

"Техніка", 1987.

СОДЕРЖАНИЕ

И.А. К о п п е л ь, Д.Б. К о п п е л ь, В.О. П и х л.	
Основность 1,8-бис(диметиламино)нафталина, крипто- фикса/2.2.2/ и окиси триметиламина в ацетонитриле.	385
В.А. Э й б е р, И.А. К о п п е л ь, Д.Б. К о п п е л ь.	
Химические сдвиги протона ОН-группы фторсодержа- щих спиртов в их бинарных смесях с апротонными ра- створителями.	396
А. Т у у л м е т с, М. Х ы р а к, Э. Х а н з е н, В. П а л ь м.	
Зависимость реакционной способности алкилбромидов от их структуры в реакции Гриньяра....	408
Р.Я. Х и о б.	
Количественная статистическая интерпре- тация кинетических данных по газофазному гомолизу. 9. Уточнение учета эффектов заместителей на услов- ные энтальпии и энтропии активации замещенных ме- тильных радикалов.	419
С.И. О р л о в, А.Л. Ч и м и ш к я н, Н.М. М а к а - р е в и ч, Д.Е. Б о д р о в.	
Кинетика пиридиноли- за алкилхлорформиатов в алифатических спиртах. ...	466
А.В. К у р о ч к и н, Л.В. Ш е и н а, А.В. П о п о в, В.П. О р е х о в, В.С. К о л о с н и ц ы н.	
Отно- сительная основность сульфонов.	472
И.В. Ш а х к е л ь д я н, А.И. Г л а з, С.С. Г и - т и с.	
Реакционная способность ионов и ионных пар 6,8-динитро-1,4-диоксаспиро/4,5/дека-6,9-диенатов щелочных металлов.	479
А.Н. Г а й д у к е в и ч, Е.Н. С в е ч н и к о в а, Е.Е. М и к и т е н к о.	
Реакционная способность аро- матических и гетероциклических производных гидрази- на. УП. Кинетика реакции ацилирования гидразидов, производных орто-хлорбензойной кислоты бензоилхло- ридом в хлороформе.	485

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
Том XXIV. Вып. 4(88). Декабрь 1987.
На русском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Кликкооли, 18.
Ответственный редактор В. Пальм.
Подписано к печати 23.06.1988.
МВ 02793.
Формат 60х34/16.
Бумага писчая.
Машинопись. Ротапринт.
Условно-печатных листов 6,74.
Учетно-издательских листов 6,29. Печатных листов 7,25.
Тираж 400.
Заказ № 587.
Цена 1 руб. 30 коп.
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

